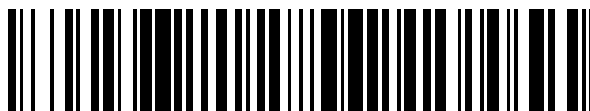


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 823**

51 Int. Cl.:

C07C 67/303 (2006.01)

C07B 35/00 (2006.01)

C11C 3/12 (2006.01)

C07C 69/52 (2006.01)

C07C 69/587 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015** **PCT/EP2015/080865**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016** **WO16102509**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015** **E 15830784 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2020** **EP 3237369**

54 Título: **Proceso mejorado para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales**

30 Prioridad:

22.12.2014 IT MI20142204

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

27.04.2021

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BORSOTTI, GIAMPIETRO;

CAPUZZI, LUIGI y

DIGIOIA, FRANCESCA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 821 823 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales

5 La presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación de aceites vegetales que es capaz de selectivamente convertir ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados y los productos obtenidos a partir de estos. Los aceites vegetales obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la invención tienen, en particular, un alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados y son particularmente adecuados para su uso como
10 materias primas para la síntesis de intermediarios químicos. Los aceites vegetales son ahora una materia prima importante para la industria química debido a la cada vez más apremiante necesidad de identificar materias primas de origen renovable que sean alternativas a las fuentes basadas en aceite convencionales.

15 Por ejemplo, el documento WO2008/138892 describe un proceso de escisión oxidativa que, partiendo de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados, hace posible la producción de intermediarios que son importantes para la preparación de poliésteres, tales como, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos saturados, ácido azelaico o ácido brásílico.

20 El documento FR 2 503 180 A1 hace referencia a un proceso de hidrogenación de ácidos grasos y sus derivados con Pd. El proceso puede realizarse supuestamente a una temperatura de 10-40 °C, pero todos los ejemplos describen la hidrogenación de aceite de girasol con Pd/C realizada a una temperatura de 20-25 °C. Cuando la temperatura se reduce a 10 °C, el tiempo de reacción se prolonga más allá de 6 horas.

25 Tal como se conoce, los aceites vegetales comprenden mezclas de triglicéridos de ácidos grasos. Estos ácidos grasos, en general, contienen de 16 a 22 átomos de carbono y pueden ser saturados, por ejemplo, ácido esteárico, monoinsaturados, por ejemplo, ácido oleico, o poliinsaturados, tal como, por ejemplo, ácido linoleico y ácido linolénico.

30 Estos aceites vegetales tienen composiciones bastante distintas, dependiendo de la naturaleza de la especie de planta a partir de la cual se obtienen, por ejemplo, distintos tipos y contenido de ácidos grasos monoinsaturados. Esto constituye una limitación apreciable en el uso de aceites vegetales como materias primas para la industria de química orgánica.

35 Por lo tanto, se ha vuelto necesario encontrar y hacer uso de procesos para modificar la composición de aceites vegetales con el fin de fomentar su uso en este sector.

40 Por ejemplo, los procesos de hidrogenación tienen una amplia aplicación en el campo químico y, en particular, en el campo de la química del aceite. Los dobles enlaces presentes en las cadenas de ácidos grasos insaturados pueden ser, de hecho, saturados por la adición de hidrógeno en la presencia de catalizadores tales como, por ejemplo, níquel, platino, paladio o cobre. Los procesos de hidrogenación son exotérmicos y la velocidad de reacción depende del tipo de aceite, la temperatura, la actividad y la concentración del catalizador, así como la presión de hidrógeno. Aunque se usan ampliamente, estos procesos, sin embargo, tienen limitaciones apreciables desde el punto de vista de selectividad. En particular, la posibilidad de mantener altas conversiones de ácidos grasos poliinsaturados a la vez que se evita la formación de ácidos grasos saturados es limitada.

45 Un sistema para aumentar la selectividad es el de aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, esto puede dar como resultado la aparición de reacciones de isomerización de los ácidos grasos insaturados presentes en el aceite vegetal. Tal como se conoce, los ácidos grasos insaturados presentes en aceites vegetales en la naturaleza son principalmente de tipo *cis*. Bajo condiciones de alta temperatura, estos ácidos *cis* pueden participar en reacciones de isomerización y convertirse en isómeros *trans*. En general, los isómeros *trans* tienen puntos de fusión superiores que los isómeros *cis* y más allá de niveles particulares de conversión esto puede dar paso a la formación de una fase sólida que, por ejemplo, contiene ácido trans-9-octadecenoico.

50 Cuando se comparan con aceites vegetales de origen natural, el aceite vegetal que contiene isómeros *trans* también es menos susceptible a las reacciones de oxidación por peróxidos. Esto determina tiempos de reacción más prolongados cuando dichos aceites se someten a reacciones de escisión oxidativa.

60 Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales, capaces de convertir selectivamente los ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados, a la vez que se limitan las reacciones de isomerización que dan como resultado la formación de isómeros *trans*.

Teniendo en consideración este problema, ahora se ha descubierto sorprendentemente que, trabajando a bajas

temperaturas en la presencia de un catalizador de metal y cantidades limitadas de agua o sin agua, es posible obtener una conversión significativa de los ácidos grasos poliinsaturados de los triglicéridos presentes en el aceite a la vez que se aumenta o, al menos mantiene, la selectividad con respecto a ácidos grasos monoinsaturados del tipo *cis*. Estos efectos ventajosos se obtienen incluso utilizando pequeñas cantidades de catalizador y a presión atmosférica o a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica.

En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación catalítica de aceites vegetales en los que el aceite se pone en contacto con hidrógeno molecular en la presencia de un catalizador de metal, caracterizado por que dicho proceso se realiza en la ausencia de agua o, en cualquier caso, en la presencia de una cantidad de agua igual a o inferior a 5:1, preferentemente inferior a 5:1, más preferentemente igual a o inferior a 4:1, incluso más preferentemente igual a o inferior a 1,5:1 con respecto al peso del catalizador de metal, a una temperatura inferior a o igual a 18 °C y con una duración de 5 minutos a 6 horas.

De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que, trabajando en estas condiciones, es posible mejorar la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores de metal con respecto a la hidrogenación de los ácidos grasos poliinsaturados de los triglicéridos presentes en el aceite. Para este fin son particularmente adecuados los catalizadores que contienen paladio metálico, preferentemente, en un soporte de carbono o alúmina.

Como resultado del proceso de acuerdo con la presente invención, es posible, de hecho, selectivamente convertir los ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados y también limitar las reacciones de isomerización con formación de isómeros *trans* y obtener un aceite con un alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados, particularmente adecuados para utilizarse posteriormente como materia prima para la síntesis de intermediarios químicos.

Como resultado de esta composición, el aceite vegetal obtenido a partir del proceso de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para utilizarse como material de partida, también mezclado con otros aceites vegetales, para procesos de escisión oxidativa en los que se utilizan peróxidos inorgánicos y orgánicos, perácidos, ácido nítrico, permanganatos, periodatos, O₂, O₃ o mezclas gaseosas como agentes oxidantes.

Son preferentes los procesos de escisión oxidativa que utilizan peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, y O₂ o mezclas que contienen O₂ como agentes oxidantes. Ejemplos específicos son los procesos de escisión oxidativa descritos en las solicitudes WO 2008/138892, WO 2011/080296 o WO 2013/079849 A1.

El aceite vegetal obtenido a partir del proceso de acuerdo con la presente invención es incluso más útil como un material de partida para procesos de escisión oxidativa que comprenden las etapas de:

a) hacer reaccionar los triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados con un compuesto oxidante, preferentemente en la presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico, obteniendo un compuesto intermediario que contiene dioles vecinales;

b) hacer reaccionar dicho compuesto intermediario con oxígeno o una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, preferentemente en la presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales en grupos carboxilo, obteniendo ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados.

Cuando el aceite vegetal obtenido a partir del proceso de acuerdo con la presente invención se utiliza como una materia prima para procesos de escisión oxidativa en mezclas con otros aceites vegetales, preferentemente, dichas mezclas contienen más del 10 % del aceite vegetal obtenido a partir del proceso de la presente invención.

Cuando hay presente, la cantidad de agua durante la reacción puede variar, permaneciendo en cualquier caso igual a o preferentemente inferior a 5:1, más preferentemente igual a o inferior a 4:1, incluso más preferentemente igual a inferior a 1,5:1 con respecto al peso del catalizador de metal. El agua puede estar presente desde el comienzo de la reacción o puede introducirse gradualmente durante el transcurso de la reacción, por ejemplo, por medio de la saturación de cantidades específicas de gas de hidrógeno.

De forma ventajosa, no se añade agua además de la presente en el catalizador.

De acuerdo con un aspecto preferente de la presente invención, el agua está ausente durante el transcurso de la reacción.

Al utilizar el proceso de acuerdo con la presente invención, es posible hidrogenar aceites vegetales tales como: aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de cardo como el de *Cynara cardunculus*, *Silybum marianum*, aceite

de cuphea, aceites de *Brassicaceae* como el de *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), *Lesquerella*, o mezclas de los mismos. También se pueden hidrogenar aceites de fritura usados u otros aceites vegetales agotados de acuerdo con la presente invención. El uso de aceite de girasol, aceites de *Brassicaceae* o aceites de cardo tales como los de *Cynara cardunculus* y *Silybum marianum* son particularmente preferentes.

5 En particular, este último se obtiene de especies de plantas que pertenecen a la familia del cardo, las cuales son plantas herbáceas anuales o perennes muy robustas que tienen la ventaja adicional de que se pueden cultivar en zonas áridas con climas muy poco favorables.

10 El catalizador de proceso de acuerdo con la presente invención comprende un catalizador de metal, preferentemente en un soporte y puede utilizarse en la forma de una lámina, partícula o esfera con dimensiones típicamente de entre 2 y 4 mm.

15 Ejemplos de catalizadores de metal que pueden utilizarse son níquel, platino, paladio, osmio, iridio, cobre, hierro, rodio, rutenio, molibdeno, tungsteno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con un aspecto preferente de la invención, el catalizador de metal utilizado comprende paladio, en cantidades, en general, de entre 20 mg/kg y 500 mg/kg, preferentemente entre 30 y 100 mg/kg, más preferentemente entre 40 y 50 mg/kg con respecto a la cantidad de aceite vegetal a hidrogenar. La cantidad de catalizador puede variar, dentro de este intervalo, dependiendo de la forma del catalizador, la zona de superficie del mismo y la concentración del catalizador de metal con respecto a cualquier soporte. Habitualmente, el catalizador comprende 0,1-5 % en peso de paladio metálico; preferentemente, el catalizador comprende 0,1-1 % y más preferentemente 0,1-0,5 % en peso de paladio metálico.

25 Preferentemente, el catalizador comprende metal en una forma soportada en cualquier soporte conocido en la técnica, por ejemplo, alúmina, carbono en distintas formas y también en las forma de nanotubos, CeO_2 , ZrO_2 , CrO_2 , TiO_2 , MgO , sílice, matrices sol-gel inorgánicas/orgánicas, sustratos de óxido policristalino, carbono amorfo, zeolitas, aluminosilicatos, carbonato alcalinotérreos tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de bario, sulfato de bario, montmorillonitas, matrices de polímero, resinas polifuncionales, resinas de intercambio iónico, soportes de cerámica o una mezcla de dos o más de los mismos. En una realización preferente del proceso, el catalizador comprende paladio metálico en un soporte de alúmina o carbono. Incluso más preferentemente el catalizador comprende paladio metálico en un soporte de alúmina.

35 El catalizador soportado puede prepararse utilizando técnicas conocidas para el experto en la técnica, por ejemplo, dispersando finamente una sal de metal en el soporte y, a continuación, reduciendo la sal del metal a estado metálico. La etapa de dispersión de sal de metal puede, por ejemplo, realizarse por medio de impregnación, absorción mediante una solución, coprecipitación o deposición, por ejemplo, por medio de deposición de vapor químico. La etapa de reducción de sal de metal se realiza habitualmente calentando la sal de metal soportada en la presencia de una atmósfera de hidrogenación molecular. La etapa de preparación de catalizador puede realizarse de forma separada del proceso de hidrógeno de acuerdo con la presente invención o puede producirse durante una fase preliminar de la misma. Por ejemplo, la sal de metal soportada puede introducirse en el reactor de hidrogenación y reducirse *in situ* en una atmósfera de hidrógeno antes de la adición del aceite vegetal. Catalizadores particularmente adecuados para su uso en el proceso de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, paladio soportado en γ -alúmina con 0,2 % en peso de paladio ("G68G" producido por Sud Chemie), paladio soportado en γ -alúmina con 0,3 % en peso de paladio (producido por Johnson Matthey) y paladio soportado en γ -alúmina con 0,5 % en peso de paladio en la forma de esferas de 2,4-4 mm ("AMS-5" producido por Engelhard). De forma ventajosa, el catalizador se recupera al final de la reacción y se recicla en sucesivas reacciones de hidrogenación.

50 Entre las ventajas del proceso de acuerdo con la presente invención está el hecho de que puede realizarse, en particular, en la presencia de catalizadores a base de paladio, sin la necesidad de añadir al catalizador promotores para mejorar la selectividad, tales como cobre, plata, zinc, estaño, plomo, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno o manganeso.

55 En general, el proceso de acuerdo con la presente invención puede realizarse en uno o más aparatos especiales tales como reactores agitados, reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho propulsado y lecho fluidizado o reactores de agitación por aire. Al final de la reacción, el catalizador puede recuperarse fácilmente por medio de técnicas conocidas y reutilizarse varias veces. En una realización preferente, el proceso para la hidrogenación catalítica de aceites vegetales de acuerdo con la presente invención comprende una etapa durante la cual el catalizador se separa del aceite vegetal, por ejemplo, por medio de filtración o decantación.

60 En caso de reactores agitados, en particular, la agitación del medio ayuda a determinar la velocidad de difusión del hidrógeno y el grado de contacto entre el aceite vegetal y el hidrógeno. Dependiendo en el volumen y la

configuración del reactor, se pueden utilizar velocidades de agitación que varían, por ejemplo, entre 100 y 1200 rpm, más particularmente entre 200 y 1000 rpm. La velocidad de agitación del sistema es preferentemente entre 500 y 1.000 rpm.

La reacción de hidrogenación se realiza a temperaturas entre 3 y 18 °C. La temperatura puede regularse, por ejemplo, calentando la mezcla de reacción antes del inicio de la reacción. Puesto que la reacción de hidrogenación es exotérmica, según progresa, hay un aumento gradual en la temperatura dentro de la mezcla de reacción. Dicho aumento se regula habitualmente por medio de sistemas de refrigeración que evitan el sobrecalentamiento de la misma, lo cual podría alterar el progreso de la reacción.

En lo que respecta al hidrógeno molecular, la reacción de hidrogenación de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo habitualmente a presiones de hidrógeno molecular de entre 1 y 15 bar, preferentemente entre 1 y 10 bar, más preferentemente entre 1 y 5 bar, a la vez que se mantiene la presión total por debajo de 20 bar, preferentemente por debajo de 15 bar y más preferentemente por debajo de 10 bar. Dependiendo de las necesidades, es posible introducir el hidrógeno en el reactor de forma continua, ajustando el flujo del mismo, o suministrándolo por medio de uno o más alícuotas, por ejemplo, 3, 5 o 7 alícuotas, a la vez que se mantiene la presión de hidrógeno dentro del intervalo anteriormente mencionado.

El proceso se lleva a cabo de forma ventajosa en la presencia de disolventes orgánicos, preferentemente seleccionados entre hidrocarburos, ésteres, cetonas, alcoholes C3-C6, éteres tales como THF, para disminuir la viscosidad del sistema y aumentar la velocidad de reacción. Disolventes orgánicos preferentes son aquellos que pueden recuperarse fácilmente, por ejemplo, por medio de destilación. Ejemplos específicos de disolventes orgánicos adecuados son éter de petróleo, hexano, heptano, octano, acetato de etilo y tolueno.

La relación de peso entre disolvente orgánico y aceite es preferentemente de entre 0,25:1 y 3:1 y, más preferentemente, entre 0,5:1 y 2:1.

Se pueden añadir aditivos tales como bases para mejorar adicionalmente la selectividad de la reacción de hidrogenación tal como se conoce en la técnica. Ejemplos de dichas bases son aminas, óxidos, hidróxidos o carbonatos tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos o amonio. Ejemplos específicos de bases son N-etildisopropilamina, trietilamina, diaminas tales como etilendiamina, sus homólogos y/o derivados tales como tetrametiletilendiamina, aminas de tetraalquilo, donde la cadena de alquilo son, por ejemplo, cadenas de alquilo de C2 a C6, aminas cíclicas tales como diazabicyclooctano o diazabicycloundeceno, sales de hidróxido de amonio tales como hidróxido de colina o tetrabutilamonio. El hidróxido de colina o tetrabutilamonio se utiliza de forma ventajosa en presencia de un co-disolvente tal como metanol cuando se utiliza éter de petróleo como disolvente para el aceite vegetal. En este caso, el metanol solubiliza el hidróxido de tetrabutilamonio y forma una fase separada en la que el catalizador se dividirá al final de la reacción, facilitando la recuperación.

El proceso puede controlarse de un modo conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, midiendo la presión dentro del reactor e interrumpiendo la reacción cuando se ha absorbido una cantidad específica de hidrógeno.

Como alternativa, se puede controlar el transcurso de la reacción muestreando y analizando la composición de la mezcla de reacción. La cantidad teórica de hidrógeno necesario para la finalización de la reacción puede determinarse fácilmente basándose en la composición del aceite vegetal de partida, por ejemplo, analizando la cantidad de insaturaciones.

La duración del proceso de acuerdo con la presente invención depende de la naturaleza del aceite vegetal, las condiciones de funcionamiento, la conversión deseada y las dimensiones del reactor utilizado, y es de 5 minutos a 6 horas, por ejemplo, de 60 a 300 minutos.

De acuerdo con un aspecto preferente, la reacción de hidrogenación de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo manteniendo la presión de hidrógeno molecular entre 1 y 2 bar y, más preferentemente, entre 1 y 1,5 bar. Mediante la adopción de dichas condiciones de reacción, se logra con el presente proceso de forma ventajosa una conversión de triglicéridos de ácidos poliinsaturados superior al 50 %, más ventajosamente superior al 70 % e incluso superior al 75 %, a la vez que se mantiene alta la selectividad hacia los triglicéridos de ácidos monoinsaturados, preferentemente superior al 80 % y más preferentemente superior al 90 %.

De forma interesante, el grado de isomerización *trans* de los ácidos monoinsaturados formados por hidrogenación de ácidos poliinsaturados de acuerdo con el presente proceso es notablemente bajo, siendo los isómeros *trans* inferiores al 50 %, ventajosamente inferiores al 40 % y más ventajosamente inferiores al 30 % de los ácidos monoinsaturados formados y, habitualmente, inferiores al 15 % del contenido total de ácidos grasos.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferente, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de por debajo de

18 °C, preferentemente de entre 15 y 3 °C y a una presión de H₂ de por debajo de 5 bar, preferentemente de 1-2 bar. Trabajando en tales condiciones es posible, de hecho, conseguir una conversión de triglicéridos de ácidos poliinsaturados en triglicéridos de ácidos monoinsaturados particularmente alta, a la vez que se obtiene una alta selectividad con respecto a triglicéridos de ácidos monoinsaturados del tipo *cis*, incluso sin la necesidad de aditivos tales como aminas. El grado de isomerización *trans* de los ácidos monoinsaturados formados por hidrogenación es, de hecho, significativamente inferior al obtenido a temperaturas por encima de 18 °C.

Realizando el proceso a temperaturas inferiores a 20 °C, se utiliza ventajosamente un disolvente orgánico, debido al aumento en la viscosidad del aceite. A pesar de que el presente proceso necesita una cantidad limitada de disolvente para conseguir una conversión satisfactoria; por ejemplo, se utilizan ventajosamente cantidades de disolvente de 1,0:1 a 2,0:1 en peso con respecto al aceite, más ventajosamente de 1,0:1 a 1,5:1, a temperaturas inferiores a o iguales a 18 °C. Una ventaja adicional de la presente invención consiste en la composición del aceite hidrogenado resultante, que tiene un contenido de ácidos desinsaturados y ácidos monoinsaturados y un contenido de isómeros *cis* que la hacen particularmente adecuada para someterse a procesos de escisión oxidativa. Se prefieren los procesos que utilizan peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, y O₂ o mezclas que contienen O₂ como agentes oxidantes. En particular, dichos aceites son particularmente adecuados para utilizarse como material de partida para los procesos de escisión oxidativa descritos en los documentos WO 2008/138892, WO 2011/080296 o WO 2013/079849. Preferentemente, dicho aceite hidrogenado se caracteriza por:

- un contenido de ácidos desinsaturados de menos del 10 % en peso, preferentemente, menos del 5 % con respecto al contenido total de ácidos grasos;
- un contenido de ácidos monoinsaturados de más del 70 % en peso con respecto al contenido total de ácidos grasos, preferentemente, de más del 75 %, de los cuales los isómeros *cis*-9 e isómeros *cis*-12 constituyen preferentemente más del 80 %, y más preferentemente más del 85 %.
- un contenido de isómeros *trans* monoinsaturados superior al 1,5 % e inferior al 15 %, preferentemente superior al 2 % e inferior al 10 % en peso con respecto al contenido total de ácidos grasos.

La presente invención también se refiere a un aceite vegetal caracterizado por:

- un contenido de ácidos desinsaturados de menos del 10 % en peso, preferentemente, menos del 5 % con respecto al contenido total de ácidos grasos;
- un contenido de ácidos monoinsaturados de más del 70 % en peso con respecto al contenido total de ácidos grasos, preferentemente de más del 75 %, del cual, los isómeros *cis*-9 y *cis*-12 son preferentemente más del 80 %, más preferentemente más del 85 %;
- un contenido de isómeros *trans* monoinsaturados superior al 1,5 % e inferior al 15 %, preferentemente superior al 2 % e inferior al 10 % en peso con respecto al contenido total de ácidos grasos,

que es particularmente adecuado para utilizarse como material de partida para procesos de escisión oxidativa para producir intermediarios útiles para la preparación de poliésteres.

En particular, con un contenido del aceite de ácidos *trans* monoinsaturados que varía del 1,5 % al 15 % es posible llevar a cabo procesos de escisión oxidativa que utilizan peróxido de hidrógeno y/o O₂ como agentes oxidantes sin afectar a los tiempos de reacción.

Dicho aceite puede obtenerse ventajosamente sometiendo un aceite vegetal, preferentemente, un aceite de cardo, a la reacción de hidrogenación de acuerdo con la presente invención a temperaturas preferentemente entre 3 y 15 °C, en presencia de un disolvente orgánico.

Dicho aceite se utiliza preferentemente como material de partida para procesos de escisión oxidativa que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar los triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados con un compuesto oxidante, preferentemente en la presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del enlace doble de olefina para obtener un compuesto intermediario que contiene dioles vecinales;
- b) hacer reaccionar dicho compuesto intermediario con oxígeno o una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, preferentemente en la presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación de los dioles vecinales en grupos carboxilo, obteniendo ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados.

Ahora se ilustrará la invención con un número de ejemplos que están concebidos para ser simplemente ilustrativos y que no limitan la invención.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos la composición de ácidos carboxílicos del aceite se determinó tras la esterificación *trans* de una muestra de aceite (140 µl) en 140 µl de KOH metanólico (2N). Los ésteres de metilo de los ácidos carboxílicos se extrajeron de las soluciones metanólicas en 3 ml de hexano y a continuación se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar SLB-IL111 de 100 m x 0,25 mm x 0,2 micrómetros (SUPELCO) a una presión constante de 275 kPa.

Programa de temperatura en el horno: 100 °C (35 min) - 2,5 °C/min - 140 °C (30 min) - 5,0 °C/min - 260 °C (25 min) durante un tiempo total de 130 min.

Temperatura del inyector: 250 °C; relación de separación = 250:1; gas portador: helio.

La conversión de ácidos desinsaturados (C18: 2) se determinó del siguiente modo:

$$\frac{(\sum C18:2 \text{ de partida} - \sum C18:2 \text{ final})}{\sum C18:2 \text{ de partida}},$$

donde $\sum C18:2$ de partida y $\sum C18:2$ final se corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de los ácidos C18 desinsaturados con respecto a la composición total de ácidos carboxílicos, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente.

La selectividad con respecto a los ácidos (C18:1) monoinsaturados se determinó del siguiente modo:

$$\frac{(\sum C18:1 \text{ final} - \sum C18:1 \text{ de partida})}{(\sum C18:2 \text{ de partida} - \sum C18:2 \text{ final})}$$

donde $\sum C18:1$ final y $\sum C18:1$ de partida se corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de ácidos C18 monoinsaturados con respecto a la composición de ácidos carboxílicos total, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente, y $\sum C18:2$ de partida y $\sum C18:2$ final se corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de los ácidos C18 desinsaturados con respecto a la composición total de ácidos carboxílicos, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente.

El grado de isomerización *trans* de los ácidos monoinsaturados formados por hidrogenación se determinó del siguiente modo:

$$\frac{\sum C18:1 \text{ trans}}{(\sum C18:1 \text{ final} - \sum C18:1 \text{ de partida})}$$

donde $\sum C18:1 \text{ trans}$ se corresponde a la suma del % en peso de los isómeros *trans* de ácidos C18 monoinsaturados con respecto a la composición total de ácidos carboxílicos después de la reacción de hidrogenación, y $\sum C18:1$ final y $\sum C18:1$ de partida se corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de ácidos C18 monoinsaturados con respecto a la composición total de ácidos carboxílicos, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente.

Ejemplo 1 (comparativo)

Se hidrogenaron 500 g de aceite de girasol que contenía el 56 % en peso de ácido linoleico con respecto al contenido total de ácidos grasos en un autoclave equipado con un agitador en la presencia de 15,5 g de catalizador basado en paladio soportado sobre γ -alúmina (0,2 % en peso de Pd - "G68G" producido por Sud Chemie) a una temperatura de 118 °C, manteniendo la presión de hidrógeno entre 2 y 5 bar. La reacción se interrumpió después de 80 minutos. La conversión de ácido linoleico, determinada mediante análisis cromatográfico de gases, fue del 34,5 % con selectividad para ácidos monoinsaturados del 28,9 %.

Ejemplo 2

La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en un reactor cilíndrico con 500 ml de capacidad, equipado con agitador electromagnético y termómetro y conectado a un cilindro de hidrógeno por medio de un medidor de flujo másico.

Se cargó el reactor con 50 g de aceite de cardo, 150 ml (96 g) de éter de petróleo y 0,84 g de catalizador en polvo que consistía en 0,3 % de Pd/Al₂O₃ (Johnson Matthey; contenido de agua inicial del 4,2 % en peso), previamente desecado al vacío a 80 °C durante 2 horas (contenido de agua final de 1,13 % que corresponde a una relación de peso de H₂O: Pd de 3.8:1).

Se conectó el reactor a una bomba para extraer el aire y a continuación alimentarlo con un chorro de H₂ con un caudal de 30 ml/minuto.

Se agitó el reactor enérgicamente durante 110 minutos a 700 rpm, a la vez que se mantenía una temperatura de 5-6 °C en un criostato. Por medio de un contador de rendimiento del reactor se midió la cantidad de hidrógeno absorbido, siendo el valor igual a 2,7 l.

Se filtró el catalizador y se evaporó el disolvente orgánico para obtener el aceite de cardo hidrogenado. En la Tabla 1 se muestra el porcentaje de composición en peso de ácidos C18 carboxílicos del aceite hidrogenado con respecto a la composición total de ácidos carboxílicos se midió mediante análisis de GC después de una reacción de 110 minutos, con respecto a la composición del aceite de partida de cardo.

La conversión de ácido linoleico fue igual al 85 % y la selectividad con respecto al ácido oleico fue del 90 %. Tal como se puede calcular fácilmente a partir de los datos en la Tabla 1, el grado de isomerización *trans* de los ácidos C18 monoinsaturados formados mediante hidrogenación es meramente del 18,6 %.

Tabla 1

Composición de ácidos carboxílicos	Aceite de cardo	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Tiempo de hidrogenación		110 min	137 min
Temperatura de hidrogenación		5-6 °C	20°C
C18:0	3,2	7,4	7,8
C18:1 <i>cis</i>	25,6	63,3	64,5
C18:1 <i>trans</i>	-	8,6	13,5
C18:2	59,4	8,9	2,55
C18:3	0,2	-	-
Conversión de C18.2	-	85 %	95,7 %
Selectividad de C18.1	-	91,7 %	92,3 %
C18:1 <i>cis</i> -9 l Σ C18:1	96,7%	62,0 %	59,0 %
C18:1 <i>cis</i> -12 l Σ C18:1	-	24,7 %	22,7 %
grado de isomerización <i>trans</i> de C18:1 formado	-	18,6 %	25,7 %

Ejemplo 3 (no forma parte de la invención)

La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en el mismo reactor que el empleado en el Ejemplo 2 con 50 g de aceite de cardo, 50 g de éter de petróleo y 0,757 g de catalizador en polvo que consiste en 0,33 %/Al₂O₃ (Johnson Matthey; contenido de agua igual al 0,4% en peso), con una relación en peso de H₂O: Pd de 1,2:1.

Se conectó el reactor a una bomba para extraer el aire y a continuación alimentarlo con un chorro de H₂ con un caudal de 30 ml/minuto.

Se agitó el reactor enérgicamente durante aproximadamente 137 minutos a 700 rpm, a la vez que se mantenía una temperatura de 20°C en un criostato. Por medio de un contador de rendimiento del reactor se midió la cantidad de hidrógeno absorbido, siendo el valor igual a 2,7 l.

Se filtró el catalizador y se evaporó el disolvente orgánico para obtener el aceite de cardo hidrogenado. El porcentaje de composición en peso de ácidos C18 carboxílicos del aceite hidrogenado se muestra en la Tabla 1.

La conversión de ácido linoleico en presencia de una relación de agua/Pd de 1,2:1 fue más del 95 % y la selectividad con respecto al ácido oleico superior al 90 %, manteniendo una selectividad con respecto a los isómeros *cis* superior al 80 %. Tal como puede observarse a partir de la Tabla 1, el grado de isomerización *trans* después de la reacción de hidrogenación realizada a 20 °C es del 25,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la hidrogenación catalítica de aceites vegetales en donde el aceite se pone en contacto con hidrógeno molecular en la presencia de un catalizador de metal, caracterizado por que dicho proceso se realiza en la ausencia de agua o en la presencia de una cantidad de agua igual a o inferior a 5:1 con respecto al peso del catalizador de metal, a una temperatura de entre 18 y 3 °C y con una duración de 5 minutos a 6 horas.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho catalizador de metal se selecciona de níquel, platino, paladio, osmio, iridio, cobre, hierro, rodio, rutenio, molibdeno, tungsteno y mezclas de los mismos.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho catalizador de metal comprende paladio metálico.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la hidrogenación se realiza en la presencia de 20 mg/kg - 500 mg/kg de paladio metálico con respecto al aceite vegetal.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en donde dicho catalizador de metal comprende 0,1-5 % en peso de paladio metálico.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicho catalizador de metal está soportado.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el soporte de dicho catalizador de metal se selecciona de alúmina, carbono, CeO₂, ZrO₂, CrO₂, TiO₂, MgO, sílice, matrices sol-gel inorgánicas-orgánicas, sustratos de óxido policristalino, carbono amorfo, zeolitas, aluminosilicatos, carbonato alcalinotérreos tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de bario, sulfato de bario, montmorillonitas, matrices de polímero, resinas de intercambio iónico, resinas polifuncionales, soportes de cerámica o una mezcla de dos o más de los mismos.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el catalizador comprende paladio metálico soportado sobre alúmina o carbono.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho proceso se realiza a una presión de hidrógeno molecular de 1 a 15 bar.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la presión de hidrógeno molecular es de por debajo de 5 bar.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 realizado en la presencia de un disolvente orgánico seleccionado de hidrocarburos, ésteres, cetonas, alcoholes C3-C6, éteres.
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la relación de peso del disolvente orgánico con respecto al aceite vegetal es de 0,25:1 a 3:1.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la relación de peso del disolvente orgánico con respecto al aceite vegetal es de 1:1 a 2:1.
14. Uso de catalizadores de metal para la reacción de hidrogenación catalítica de aceites vegetales seleccionados de aceite de girasol, aceites de *Brassicaceae* o aceites de cardo, realizándose la dicha hidrogenación en la ausencia de agua o en la presencia de una cantidad de agua igual a o inferior a 5:1 con respecto al peso del catalizador de metal, a una temperatura de entre 18 y 3 °C y con una duración de 5 minutos a 6 horas, de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1.
15. Uso de un aceite obtenido a partir del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13 como material de partida para reacciones de escisión oxidativa.