

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 079**

51 Int. Cl.:

C11C 3/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2017 PCT/EP2017/065017**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17220532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2017 E 17739202 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3472284**

54 Título: **Proceso para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales utilizando catalizadores tipo cáscara de huevo**

30 Prioridad:

21.06.2016 IT UA20164552

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

10.02.2021

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**BORSOTTI, GIAMPIETRO y
DIGIOIA, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 805 079 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 para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales utilizando catalizadores tipo cáscara de huevo

- 5 La presente invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales. En particular, esta invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación de aceites vegetales que es capaz de convertir selectivamente ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados y los productos obtenidos a partir de los mismos. Los aceites vegetales obtenidos por el proceso de acuerdo con la invención tienen en particular un alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados y son particularmente adecuados para uso como materias primas para la síntesis de intermedios químicos. Los aceites vegetales son ahora una materia prima importante para la industria química debido a la creciente necesidad de identificar las materias primas de origen renovable que son alternativas a las fuentes convencionales a base de petróleo.
- 10
- 15 Por ejemplo, el documento WO2008/138892 describe un proceso de escisión oxidativa que, a partir de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados, hace posible producir intermedios que son importantes para la preparación de poliésteres, tales como, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos saturados ácido azelaico o ácido brásílico.
- 20 Como se sabe, los aceites vegetales comprenden mezclas de triglicéridos de ácidos grasos. Estos ácidos grasos generalmente contienen de 16 a 22 átomos de carbono y pueden estar saturados, por ejemplo, ácido esteárico, monoinsaturados, por ejemplo, ácido oleico o poliinsaturados, como por ejemplo ácido linoleico y ácido linolénico.
- 25 Estos aceites vegetales tienen composiciones bastante diferentes, dependiendo de la naturaleza de la especie vegetal de la que se obtienen, por ejemplo, diferentes tipos y contenidos de ácidos grasos monoinsaturados. Esto constituye una limitación apreciable en el uso de aceites vegetales como materias primas para la industria química orgánica.
- Por lo tanto, se ha vuelto necesario encontrar y utilizar procesos para modificar la composición de aceites vegetales con el fin de fomentar su uso en este sector.
- 30 Por ejemplo, los procesos de hidrogenación tienen una amplia aplicación en el campo químico, y en particular en el campo de la química del petróleo. De hecho, los dobles enlaces presentes en las cadenas de ácidos grasos insaturados pueden saturarse mediante la adición de hidrógeno en presencia de catalizadores tales como, por ejemplo, níquel, platino, paladio o cobre.
- 35 Los procesos de hidrogenación son exotérmicos y la rata de reacción depende del tipo de aceite, la temperatura, la actividad y concentración del catalizador y la presión del hidrógeno.
- Aunque se usan ampliamente, estos procesos, sin embargo, tienen limitaciones apreciables desde el punto de vista de la selectividad. En particular, es limitada la posibilidad de mantener altas conversiones de ácidos grasos poliinsaturados mientras se evita la formación de ácidos grasos saturados.
- 40
- Un sistema para aumentar la selectividad es el de aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, esto puede dar lugar a reacciones de isomerización de los ácidos grasos insaturados presentes en el aceite vegetal.
- 45 Hossein Khajavi et al. (ACS Catalysis, 2013, vol. 3, No. 11, p. 2617-2626) divulga un proceso para la hidrogenación catalítica de ácido linoleico a baja temperatura, en donde el ácido graso se pone en contacto con hidrógeno a 35 °C, con un catalizador tipo cáscara de huevo.
- 50 Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos procesos de hidrogenación selectiva para aceites vegetales capaces de convertir selectivamente los ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados. Partiendo de este problema, ahora sorprendentemente se ha descubierto que al operar en la presencia de un catalizador metálico soportado con una distribución de fase activa del tipo de cáscara de huevo es posible obtener una conversión significativa de los ácidos grasos poliinsaturados de los triglicéridos presentes en el aceite, incluso a bajas temperaturas, al mismo tiempo que aumenta o al menos mantiene selectividad para los ácidos grasos monoinsaturados. Estos efectos ventajosos se pueden lograr incluso cuando se opera con pequeñas cantidades de catalizador, a presión atmosférica o a una presión un poco superior a la atmosférica. El dicho proceso también se puede realizar de manera efectiva cuando el agua está presente y ausente.
- 55
- 60 En particular, esta invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación catalítica de aceites vegetales en el que el aceite se pone en contacto con hidrógeno molecular en la presencia de un catalizador metálico soportado del tipo de cáscara de huevo, es decir, uno en el que la fase activa es principalmente distribuida en la superficie externa del soporte, a una temperatura que es ventajosamente menor o igual a 50 °C, preferiblemente menor o igual a 25 °C, y más preferiblemente menor o igual a 20 °C.
- 65 De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que, operando bajo estas condiciones, es posible mejorar la actividad catalítica y selectividad de catalizadores metálicos con respecto a la hidrogenación de los ácidos grasos

poliinsaturados de los triglicéridos presentes en el aceite. Los catalizadores del tipo de cáscara de huevo que comprenden metal de paladio, preferiblemente soportados sobre carbono o alúmina, son particularmente adecuados para este propósito.

5 Gracias al proceso de acuerdo con esta invención, es de hecho posible lograr la conversión selectiva de los ácidos grasos poliinsaturados en ácidos grasos monoinsaturados y obtener aceite con un alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados que es particularmente adecuado para su uso posterior como material de partida para la síntesis de productos químicos intermedios.

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

20 Una característica particularmente ventajosa del aceite obtenido por el proceso de la presente invención es el contenido de diversos isómeros posicionales de ácidos grasos monoinsaturados. Estos son útiles, por ejemplo, para la preparación de moléculas bifuncionales de diversas longitudes de cadena, a partir de recursos renovables. Por ejemplo, la hidrogenación catalítica de un aceite vegetal rico en ácidos grasos poliinsaturados C18 de acuerdo con este proceso permite obtener cantidades significativas de ácido 12-octadecencarboxílico (C18:1 (n-6)), que a su vez puede estar sujeto a uno de los procesos de escisión oxidativa mencionados anteriormente para obtener ácidos dicarboxílicos C12 renovables. El aceite vegetal obtenido del proceso de acuerdo con la presente invención es particularmente útil 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, preferiblemente en la presencia de un catalizador capaz de catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico, obteniendo un compuesto intermedio que contiene dioles vecinales;

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

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

40 Cuando está presente, la cantidad de agua durante la reacción puede variar, permaneciendo preferiblemente a 400:1 o menos, más preferiblemente 200:1 o menos, incluso más preferiblemente 100:1 o menos con respecto al peso del catalizador metálico. El agua puede estar presente desde el comienzo de la reacción o puede introducirse progresivamente durante el curso de esta, por ejemplo, saturando cantidades específicas de gas hidrógeno.

45 Ventajosamente, no se añade agua distinta de la presente en el catalizador.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, el agua está ausente en el curso de la reacción.

50 El proceso de acuerdo con esta invención puede hidrogenar aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de maní, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatropha, aceite de cardo como el de *Cynara cardunculus*, *Silybum marianum*, aceite de cártamo, aceite de cuphea, aceites de Brassicaceae tales como los de *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza), *Lesquerella*, o mezclas de los mismos. Los aceites residuales para freír u otros aceites vegetales gastados también se pueden hidrogenar de acuerdo con esta invención.

55 Se prefiere particularmente el uso de aceite de girasol, aceites de Brassicaceae o aceite de cardo como el de *Cynara cardunculus* y *Silybum marianum*.

60 En particular, estos últimos se obtienen de especies de plantas que pertenecen a la tribu Cardueae y son plantas herbáceas anuales o perennes muy robustas que también tienen la ventaja adicional de que pueden cultivarse en áreas áridas de clima no muy favorable.

65 El catalizador para el proceso de acuerdo con esta invención, que comprende un catalizador metálico soportado, puede usarse en la forma de láminas, partículas, gránulos cilíndricos o esferas de dimensiones típicamente entre 2 y 4 mm.

Ejemplos de catalizadores metálicos que pueden usarse son níquel, platino, paladio, cobre, hierro, rodio, rutenio, iridio, osmio, molibdeno, tungsteno y sus mezclas.

De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el catalizador metálico usado comprende paladio, en una cantidad generalmente de entre 20 mg/kg y 500 mg/kg, preferiblemente entre 30 y 100 mg/kg, y más preferiblemente entre 40 y 50 mg/kg con respecto a la cantidad de aceite vegetal que debe ser hidrogenado. Las cantidades de catalizador pueden variar dentro de este intervalo dependiendo de la forma del catalizador, su área superficial y la concentración de catalizador metálico con respecto a cualquier soporte. Típicamente, el catalizador comprende 0.1-10 % en peso de metal de paladio; preferiblemente el catalizador comprende 0.1-5 % en peso y más preferiblemente 0.1-0.5 % en peso de metal de paladio.

El metal presente en el catalizador está soportado sobre cualquier soporte conocido en la técnica, por ejemplo, sobre alúmina, carbono en diversas formas, incluidos nanotubos, óxidos metálicos tales como CeO_2 , ZrO_2 , CrO_2 , TiO_2 , MgO , sílica, matrices de sol-gel inorgánica-orgánica, sustratos de óxido policristalino, carbono amorfo, zeolitas, aluminosilicatos, carbonatos alcalinotérreos como carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de bario, sulfato de bario, montmorillonitas, matrices de polímeros, resinas multifuncionales, resinas de intercambio iónico, soportes cerámicos o mezclas de dos o más de estos. En una forma preferida del proceso, el catalizador comprende metal de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

El catalizador soportado puede prepararse de acuerdo con técnicas conocidas por las personas experimentadas en la técnica, por ejemplo, dispersando finamente una sal metálica en el soporte y reduciendo posteriormente la sal metálica al estado metálico. La etapa de dispersión de la sal metálica puede realizarse, por ejemplo, mediante impregnación, adsorción de una solución, coprecipitación o deposición, por ejemplo, mediante deposición química de vapor. La etapa de reducción de la sal metálica se realiza típicamente calentando la sal metálica soportada en la presencia de una atmósfera de hidrógeno molecular. La etapa de preparación del catalizador puede llevarse a cabo por separado del proceso de hidrogenación de acuerdo con esta invención o puede tener lugar en una etapa preliminar del mismo. Por ejemplo, la sal metálica soportada puede colocarse en el reactor de hidrogenación y reducirse in situ en una atmósfera de hidrógeno antes de agregar el aceite vegetal. Los catalizadores particularmente adecuados para usar en el proceso de acuerdo con esta invención son, por ejemplo, paladio del tipo de cáscara de huevo sobre carbono con 5 % en peso de paladio (por ejemplo, como el fabricado por Johnson Matthey), o 0.3 % en peso.

En esta solicitud, los catalizadores del tipo "cáscara de huevo" están destinados a ser catalizadores cuyo componente metálico activo o uno o más de sus precursores están ubicados principalmente (por ejemplo, al menos 50 %) como una capa externa en la superficie del soporte y no están dispersos dentro del soporte.

Los catalizadores del tipo de cáscara de huevo pueden comprender entre aproximadamente el 0.1 % y aproximadamente el 10 % en peso, ventajosamente entre aproximadamente el 0.2 % y el 5 % en peso del componente metálico, expresado como un porcentaje nominal en peso del componente metálico convertido en el estado metálico, si aún no está todo en el estado metálico, sobre la base del peso del catalizador de cáscara de huevo.

Ventajosamente más del 50 %, por ejemplo, más del 60 % o más ventajosamente más del 80 %, del componente metálico se encuentra en la capa externa periférica del soporte. Se utilizan ventajosamente catalizadores de cáscara de huevo a base de paladio soportados sobre carbono o γ -alúmina.

Ventajosamente, el catalizador se recupera al final de la reacción y se recicla para reacciones de hidrogenación posteriores.

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 agregar a los promotores catalíticos para mejorar la selectividad, como cobre, plata, zinc, estaño, plomo, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno o manganeso.

En general, el proceso de acuerdo con esta invención puede llevarse a cabo en uno o más elementos de equipo adecuados capaces de garantizar una mezcla adecuada de masa/líquido/sólido, como por ejemplo reactores agitados, reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho fluidizado y de elevación de aire.

Al final de la reacción, el catalizador puede recuperarse fácilmente por medio de técnicas conocidas y reutilizarse varias veces. En una realización preferida, 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.

En el caso de los reactores agitados, en particular, la agitación de los medios ayuda a determinar la velocidad de difusión del hidrógeno y el grado de contacto entre aceite vegetal e hidrógeno. Dependiendo del volumen y la configuración del reactor, pueden usarse 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 está preferiblemente entre 500 y 1000 rpm.

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de 50 °C o inferiores, preferiblemente entre 30 °C y 0 °C e incluso más preferiblemente entre 25 °C y 0 °C, incluso más preferiblemente por debajo de 20 °C y superiores a 0 °C, por ejemplo, entre 3 °C y 18 °C. A temperaturas más altas, se ha observado un mayor grado de isomerización cis-trans de los ácidos insaturados, lo que conduce a la formación de cantidades considerables de isómeros trans.

En general, los isómeros trans tienen puntos de fusión más altos que los isómeros cis y más allá de niveles particulares de conversión, esto puede dar lugar a la formación de una fase sólida que, por ejemplo, contiene ácido trans 9-octadecenoico. En comparación con los aceites vegetales naturales (que contienen principalmente isómeros cis), los aceites vegetales que contienen isómeros trans también son menos susceptibles a reacciones de oxidación por peróxidos. Esto determina tiempos de reacción más largos cuando dichos aceites se someten a reacciones de escisión oxidativa.

La temperatura puede ajustarse, por ejemplo, calentando la mezcla de reacción antes del comienzo de la reacción. Debido a que la reacción de hidrogenación es exotérmica, el progreso de la reacción da lugar a un aumento gradual en temperatura dentro de la mezcla de reacción. El dicho aumento se controla típicamente a través de sistemas de enfriamiento que evitan el calentamiento excesivo, lo que podría tener un efecto adverso en el curso de la reacción.

En lo que respecta al hidrógeno molecular, la reacción de hidrogenación se realiza típicamente a presiones de hidrógeno molecular de entre 1 y 15 bar, preferiblemente entre 1 y 10 bar, más preferiblemente entre 1 y 6 bar, manteniendo la presión total por debajo de 20 bar, preferiblemente por debajo de 15 bar y más preferiblemente por debajo de 10 bar. Dependiendo de los requisitos, se puede introducir hidrógeno en el reactor de forma continua, ajustando el flujo, o alimentado como una o más partes alícuotas, por ejemplo 3, 5 o 7 partes alícuotas, mientras se mantiene la presión de hidrógeno dentro del intervalo indicado anteriormente.

El proceso se realiza ventajosamente en la presencia de disolventes orgánicos, preferiblemente seleccionados de hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos con una longitud de cadena superior a C5, ésteres, cetonas, por ejemplo, cetonas C3-C8, alcoholes C3-C6 o éteres tales como por ejemplo THF, para reducir la viscosidad del sistema y aumentar la tasa de reacción. Las personas experimentadas en la técnica podrán seleccionar fácilmente el disolvente más adecuado a partir de estos en función de la solubilidad del aceite que tiene que hidrogenarse y la presencia de agua en la mezcla de reacción. Los disolventes orgánicos preferidos son aquellos que pueden recuperarse fácilmente, por ejemplo, por destilación. Ejemplos específicos de disolventes orgánicos adecuados son éter de petróleo, hexano, heptano, octano, acetona, acetato de etilo, tolueno, isobutanol, metil etil cetona, metil isobutil cetona.

La proporción en peso entre el disolvente orgánico y el aceite está preferiblemente entre 0.25:1 y 3:1, más preferiblemente entre 0.5:1 y 2:1.

Se pueden agregar aditivos tales como bases para mejorar aún más la selectividad de la reacción de hidrogenación como se conoce en la técnica. Ejemplos de dichas bases son aminas, óxidos, hidróxidos o carbonatos de 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 tetrametiletilenodiamina, tetraalquil aminas, donde las cadenas de alquilo son, por ejemplo, cadenas de alquilo C2 a C6, aminas cíclicas como diazabicyclooctano o diazabicycloundeceno, sales de hidróxido de amonio tales como colina o hidróxido de tetrabutilamonio. Colina o hidróxido de tetrabutilamonio se usan ventajosamente en la presencia de un codisolvente tal como metanol cuando se usa 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 una manera conocida por las personas experimentadas 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 una alternativa, el curso de la reacción se puede monitorizar mediante muestreo y análisis de la composición de la mezcla de reacción. La cantidad teórica de hidrógeno requerida para completar la reacción se puede determinar fácilmente sobre la base de la composición del aceite vegetal de partida, por ejemplo, analizando la cantidad de insaturaciones.

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

De acuerdo con un aspecto preferido, la reacción de hidrogenación de acuerdo con esta invención se lleva a cabo a temperaturas entre 0 °C y 30 °C, más preferiblemente entre 0 °C y 25 °C e incluso más preferiblemente entre 0 °C y 20 °C, preferiblemente manteniendo la presión molecular de hidrógeno entre 1 y 2 bar, más preferiblemente entre 1 y 1.5 bar.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de entre 18 °C y 3 °C. Operando bajo estas condiciones, es de hecho posible lograr una conversión particularmente alta de triglicéridos de ácidos poliinsaturados y selectividad para triglicéridos de ácido monoinsaturados sin necesidad de aditivos tales como aminas.

Para llevar a cabo el proceso a temperaturas de 18 °C o inferiores, se usa ventajosamente un disolvente orgánico debido al aumento de la viscosidad. A pesar de esto, este proceso requiere cantidades limitadas de disolvente orgánico para lograr una conversión satisfactoria; por ejemplo, disolvente en una proporción de entre 1:1 y 2:1 en peso con respecto al aceite se usa ventajosamente a estas temperaturas.

La invención se ilustrará ahora mediante una serie de ejemplos que pretenden ser meramente ilustrativos en su alcance y no limitativos de la invención.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, la composición de ácido carboxílico del aceite se determinó después de la transesterificación de una muestra de aceite (140 µl) en 140 µl de KOH metanólico (2N). Los ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos se extrajeron de las soluciones metanólicas en 3 ml de hexano y luego se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar SLB-IL111 100m x 0.25 mm x 0.2 micras (SUPELCO) a una presión constante de 275 kPa.

Programa de temperatura del 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 minutos.

Temperatura del inyector: 250 °C; proporción dividida = 250:1; gas portador: helio.

La conversión de ácidos diinsaturados (C18:2) se determinó de la siguiente manera:

$$\frac{(\Sigma \text{ inicial C18:2} - \Sigma \text{ final C18:2})}{\Sigma \text{ inicial C18:2}}$$

donde Σ inicial C18: y Σ final C18:2 corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de los ácidos C18 diinsaturados con respecto a la composición de ácido carboxílico total, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente.

La selectividad con respecto a los ácidos monoinsaturados (C18:1) se determinó como sigue:

$$\frac{(\Sigma \text{ final C18:1} - \Sigma \text{ inicial C18:1})}{(\Sigma \text{ inicial C18:2} - \Sigma \text{ final C18:2})}$$

donde Σ final C18:1 y Σ inicial C18:1 corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de ácidos C18 monoinsaturados con respecto a la composición de ácido carboxílico total, después y antes de la reacción de hidrogenación, respectivamente, y Σ inicial C18:2 y Σ final C18:2 corresponden a la suma del % en peso de los diversos isómeros de los ácidos C18 diinsaturados con respecto a la composición de ácido carboxílico total, antes y después de la reacción de hidrogenación, respectivamente.

Ejemplo 1

La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor cilíndrico de 500 ml equipado con un agitador electromagnético y un termómetro y conectado a un cilindro de hidrógeno a través de un medidor de flujo másico.

El reactor se cargó con 50 g de aceite de girasol, aproximadamente 110 ml de hexano y 0.05 g de catalizador en polvo que comprende Pd/C al 5 % del tipo de cáscara de huevo (Alfa & Aesar; seco).

El reactor se conectó a una bomba para eliminar el aire y luego se alimentó con un flujo de H₂.

El reactor se agitó vigorosamente durante 144 minutos a 700 rpm, manteniendo la temperatura a 15 °C en un criostato. La cantidad de hidrógeno absorbido, igual a 2.1 L, se midió por medio de un contador en la salida del reactor.

El catalizador se filtró y el disolvente orgánico se evaporó para obtener el aceite de girasol hidrogenado. Se muestra en la tabla 1 la composición porcentual en peso de los ácidos carboxílicos C18 en el aceite hidrogenado en comparación con la composición total de ácidos carboxílicos, medida por medio del análisis de GC después de un tiempo de reacción de 144 minutos, en comparación con la composición del aceite de partida.

La conversión del ácido linoleico fue del 80.5 % y la selectividad para el ácido oleico fue del 93.3 %.

Tabla 1

Composición de ácido carboxílico	Aceite de girasol	Ejemplo 1	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3
Tiempo de hidrogenación	-	144 min	129 min	214 min
C 18:0	3.3	6.7	11.6	6.3
C 18:1 <i>cis</i>	29.8	64.1	57.6	58.3
C 18:1 <i>trans</i>	-	10.6	9.3	22.3
C 18:2	59.7	11.6	14.4	6.2
C 18:3	0.2	-	-	-
C18:2 conversión	-	80.5 %	75.8 %	89.7 %
C18:1 selectividad	-	93.3 %	82.1 %	94.7 %

Ejemplo 2 (comparativo)

- 5 La reacción de hidrogenación se realizó como en el Ejemplo 1, pero usando 0.05 g de catalizador en polvo que comprende 5 % de Pd/C no de cáscara de huevo (Aldrich; soporte seco).

El reactor se detuvo después de 129 minutos; la cantidad de hidrógeno absorbido fue de 2.1 L.

- 10 El catalizador se filtró y el disolvente orgánico se evaporó para obtener el aceite de girasol hidrogenado.

Como se muestra en la Tabla 1, la conversión a ácido linoleico fue solo del 75.8 % mientras que la selectividad para el ácido oleico fue del 82.2 %, es decir, más del 10 % menos que la obtenida bajo las mismas condiciones usando el catalizador de tipo cáscara de huevo en el Ejemplo 1.

15 Ejemplo 3

- 20 La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en el mismo reactor que en el Ejemplo 1, cargada con 85 g de aceite de girasol, aproximadamente 100 ml de isobutanol, 300 mg de agua y 90 mg de catalizador que comprende 5 % de Pd/C del tipo de cáscara de huevo (Johnson & Matthey; 50 % de humedad).

El reactor se agitó vigorosamente durante 214 minutos a 700 rpm, manteniendo una temperatura de 16-17 °C. La cantidad de hidrógeno absorbido fue 2.15 L.

- 25 El catalizador se filtró y el disolvente orgánico se evaporó para obtener el aceite de girasol hidrogenado. La composición porcentual en peso de ácidos carboxílicos C18 en el aceite hidrogenado después de un tiempo de reacción de 214 minutos se muestra en la Tabla 1.

- 30 La conversión del ácido linoleico fue superior al 89 % y la selectividad para el ácido oleico fue del 94.7 %.

REIVINDICACIONES

1. 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 metálico soportado, caracterizado porque el dicho catalizador es del tipo de cáscara de huevo y que el proceso se lleva a cabo a una temperatura inferior o igual a 50 °C.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador metálico se selecciona del grupo que comprende níquel, platino, paladio, cobre, hierro, rodio, rutenio, molibdeno, osmio, iridio, tungsteno y mezclas de estos.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador metálico comprende paladio metálico.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en la presencia de 20 mg/kg - 500 mg/kg de paladio metálico con respecto a la cantidad de aceite vegetal.
5. Proceso de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 3 y 4, en el que el catalizador metálico comprende 0.1-10 % en peso de metal de paladio.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el soporte para el catalizador metálico se selecciona del grupo que comprende alúmina, carbono, óxidos mixtos tales como CeO₂, ZrO₂, CrO₂, TiO₂, MgO, sílica, matrices de sol-gel inorgánica-orgánica, sustratos de óxido policristalino, carbono amorfo, zeolitas, aluminosilicatos, carbonatos alcalinotérreos como carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de bario, sulfato de bario, montmorillonitas, matrices de polímeros, resinas multifuncionales, resinas de intercambio iónico, soportes cerámicos o mezclas de dos o más de estos.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador comprende paladio metálico soportado sobre alúmina o carbono.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho proceso se lleva a cabo a una presión molecular de hidrógeno de entre 1 y 15 bar.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la temperatura está comprendida entre 0 °C y 30 °C.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la temperatura está comprendida entre 0 °C y 25 °C.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 llevado a cabo en la presencia de un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende hidrocarburos, ésteres, cetonas, alcoholes C3-C6, éteres.
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el disolvente orgánico está en una proporción de entre 0.25:1 y 3:1 en peso con respecto al aceite vegetal.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, llevado a cabo en la presencia de una cantidad de agua de 400:1 o menos con respecto al peso del catalizador metálico.
14. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde el aceite vegetal se selecciona del grupo que comprende aceite de girasol, aceites de Brassicaceae o aceites de cardo.