



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0611224-2 A2**

(22) Data de Depósito: 01/05/2006
(43) Data da Publicação: 22/02/2011
(RPI 2094)



(51) *Int.Cl.:*
C11C 3/12

(54) Título: **PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS POLI-INSATURADOS, ÓLEO COMESTÍVEL HIDROGENADO, E, ÓLEO DE FRITURA**

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2005 NL PCT/NL2005/000347

(73) Titular(es): BASF CATALYSTS LLC

(72) Inventor(es): Annemarie Elisa Wilhelmina Beers, Pieter Hildegardus Berben

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT NL2006000234 de 01/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/121327 de 16/11/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS POLIINSATURADOS, ÓLEO COMESTÍVEL HIDROGENADO, E, ÓLEO DE FRITURA. A invenção é direcionada a um processo para a hidrogenação de triglicerídeos insaturados na presença de um catalisador de metal precioso suportado e hidrogênio, em cujo processo um catalisador de metal precioso é usado, compreendendo um agregado de suporte sólido, nanopartículas de metal precioso e polímero.



“PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS POLI-
INSATURADOS, ÓLEO COMESTÍVEL HIDROGENADO, E, ÓLEO DE
FRITURA”

A invenção é direcionada a um processo para a hidrogenação
5 de triglicerídeos insaturados, tais como óleos comestíveis, para produzir
triglicerídeos (óleos/gorduras) parcialmente saturados, bem como aos óleos
comestíveis hidrogenados obteníveis por tal processo.

É conhecida a preparação de triglicerídeos parcialmente
hidrogenados, especialmente gorduras endurecidas para uso em gordura de
10 cozimento e de fritura, pasta de pão, tal como margarina, e produtos
possuindo um teor de gordura menor, ou lubrificantes e óleos de fritura de
triglicerídeo, i.e. óleo vegetal, tal como óleo de soja ou óleo de colza, por
hidrogenação catalítica na presença de hidrogênio. Esta hidrogenação é
necessária, dentre outras razões, para aumentar a estabilidade à oxidação
15 (diminuir a quantidade de ácido linolênico) e para obter o comportamento de
fusão desejado do triglicerídeo, por exemplo para o propósito de obter
espalhabilidade suficiente. Hidrogenação pode ocorrer utilizando
catalisadores de hidrogenação convencionais, tais como catalisadores de
níquel ou de metais preciosos. Os triglicerídeos aqui usados são poli-
20 insaturados, principalmente baseados em grupos ácido graxo C12 a C22. A
maioria dos grupos ácido graxo é formada por ácidos graxos C16 e C18. A
hidrogenação geralmente resulta em grupos ácido graxo mono- ou di-
insaturados no triglicerídeo.

Visto que cresce a conscientização do consumidor sobre os
25 perigos para a saúde do uso de produtos obtidos por hidrogenação,
conseqüentemente aumenta o desejo para reduzir o máximo possível o teor de
trans-isômeros nos ácidos graxos insaturados. Nos produtos naturais, o cis-
isômero ocorre predominantemente. Além de hidrogenação também
isomerização normalmente ocorre, resultando na formação de trans-isômeros.

Na hidrogenação catalítica convencional de óleo de soja para formar um produto possuindo um teor de ácidos graxos completamente saturados de cerca de 12% a 14% (índice de iodo de cerca de 70), em adição à quantidade naturalmente presente no mesmo (geralmente de cerca de 15% em peso) é obtido um aumento do teor de trans-isômero de cerca de 30-50%. Condições de reação típicas aqui compreendem o uso de um catalisador de hidrogenação de níquel convencional, uma temperatura entre 175°C e 200°C e pressão de hidrogênio de 70 kPa a 200 kPa. Nas aplicações de não-alimento de triglicerídeos parcialmente hidrogenados, tais como lubrificantes, a presença de trans-isômeros é menos preferida por causa do ponto de fusão aumentado de trans-isômeros. É para ser notado que alguns pré-tratamentos de triglicerídeos (poli)insaturados, tal como limpeza ou descoloração, podem acarretar um pequeno grau de isomerização. Isto normalmente é causado pela presença de cerca de 0,5% a 2% em peso de trans-isômeros no triglicerídeo antes de ser submetido à hidrogenação.

O método para preparar triglicerídeos de ácido graxo parcialmente saturados com um teor baixo de trans-isômero já tem sido extensivamente investigado. Uma abordagem consiste no ajuste das condições de hidrogenação, por meio do qual a hidrogenação é promovida em relação à isomerização pelo uso de mais hidrogênio na superfície do catalisador. Isto significa que é requerido trabalhar em temperatura baixa, em uma pressão parcial de hidrogênio alta e com quantidade proporcionalmente pequena de catalisador em relação à quantidade de componente a ser hidrogenado. Com este método é possível diminuir o teor de trans-isômero para cerca de 10%, o aumento do teor de ácido graxo saturado sendo de cerca de 15%. Contudo, este método é comercialmente pouco atrativo, porque investimentos de capital maiores teriam que ser feitos para alcançar as pressões mais altas.

Também é conhecido o uso de catalisadores de metal precioso suportados para a hidrogenação de triglicerídeos. Estes catalisadores possuem

a propriedade de que produzem muitos grupos de ácido graxo totalmente saturado. Uma revisão dos problemas e das possibilidades de redução de formação de trans-isômero é dado em "Hydrogenation of oils at reduced TFA content" em *Oils & Fats International*, Julho 2004 (páginas 33-35).

5 EP-A 1.002.578 descreve o uso de colóides de metal precioso estabilizados por um tensoativo para a hidrogenação seletiva de ácidos graxos com produção baixa de ácidos trans-graxos.

 Seria muito atrativo haver um processo de hidrogenação catalisado com metal precioso para triglicerídeos insaturados com seletividade
10 mais alta do que a dos processos presentemente conhecidos, isto é um processo que produz triglicerídeos hidrogenados possuindo quantidades reduzidas de trans-isômeros e saturados, comparado com os processos de hidrogenação conhecidos.

 Conseqüentemente um objetivo da presente invenção é
15 proporcionar um processo para a hidrogenação de triglicerídeos, i.e. de óleos comestíveis, que não possui as desvantagens acima mencionadas ou as possui em uma extensão apreciavelmente menor.

 Na primeira modalidade a invenção proporciona um processo para a hidrogenação de óleos comestíveis poli-insaturados na presença de um
20 catalisador de metal precioso suportado e hidrogênio, em cujo processo um catalisador de metal precioso é usado, compreendendo um agregado de suporte sólido, nanopartículas de metal precioso e polímero.

 Surpreendentemente tem sido verificado, que o agregado de suporte, as nanopartículas, e o polímero, proporcionam um catalisador que é
25 ativo na hidrogenação de óleos comestíveis, enquanto que ao mesmo tempo acarreta quantidades baixas de produtos de isomerização e produção de apenas quantidades baixas de saturados adicionais.

 Em uma segunda modalidade a invenção é direcionada aos óleos comestíveis insaturados, tais como gorduras para uso em assados ou

óleos de fritura. Tais óleos comestíveis hidrogenados, preferivelmente óleo de soja, são caracterizados por uma combinação de índice de iodo, quantidade de trans-isômeros, que é baixa para óleos comestíveis hidrogenados e teores de gordura sólida a 10°C e 35°C, os SC₁₀ e SC₃₅, como definidos no método AOCS para determinar o teor de gordura sólida (rev 1997).

Estes óleos hidrogenados especificamente são caracterizados pela presença de uma quantidade de trans-isômeros, que é intermediária entre o valor original de trans-isômeros no material a ser hidrogenado, geralmente cerca de 0,5% a cerca de 2% em peso, e o valor que é obtido usando um processo de hidrogenação de acordo com o presente estado da técnica.

Mais especificamente, estes óleos comestíveis hidrogenados são caracterizados por possuírem um índice de iodo entre 60 e 80, uma quantidade de trans-isômeros que é no máximo 9% em peso, mas não menor do que 2,5% em peso, um SC₁₀ entre 39 e 47 g/100 g e um SC₃₅ de no máximo 15 g/100 g, preferivelmente entre 2 e 15 g/100 g. Estes produtos são adequados para uso como gorduras para uso em assados e margarinas.

Óleos de fritura hidrogenados são caracterizados por uma combinação de índice de iodo e composição.

Outra modalidade da invenção conseqüentemente concerne a óleos de fritura, que são caracterizados por um índice de iodo de pelo menos 80, e um teor de trans-isômeros de entre 0,5% e 5,0%, em algumas situações entre 2,0% e 5,0% em peso. Em adição é preferido que a quantidade de ácido linolênico seja tão baixa quanto possível, preferivelmente abaixo de 5% em peso, com maior preferência abaixo de 3% e mais preferivelmente abaixo de 2% em peso.

No processo da presente invenção um aspecto importante é a morfologia do catalisador específico. Neste catalisador o metal ativo é um metal precioso que está presente na forma de nanopartículas elementares agrupadas, possuindo um tamanho de 1 nm a 12 nm. A morfologia do

catalisador é um agregado de três componentes. O primeiro aspecto do agregado é a combinação de nanopartículas e o polímero. Estes dois componentes são combinados para formarem agrupamentos de nanopartículas ligadas pelo polímero. A natureza dos agrupamento não é claramente entendida; pode ser que as partículas estão ligadas juntas pelo polímero; também é possível que o polímero proporcione algum tipo de revestimento, ou que o polímero atue como um escudo entre as nanopartículas para produzir nanopartículas agrupadas. O tamanho dos agrupamentos está geralmente entre 12 nm e 40 nm.

O segundo aspecto é a combinação das nanopartículas (agrupadas) e o polímero com o suporte. Aqui também, o mecanismo não é entendido. Contudo, tem sido observado, que o agregado forma um catalisador heterogêneo estável, que pode ser usado muito vantajosamente na hidrogenação seletiva de triglicerídeos insaturados. A natureza da aderência não é conhecida; poderia ser um dos mecanismos descritos acima em relação às nanopartículas.

Na presente invenção, o catalisador é produzido usando um método, que compreende reduzir um precursor de metal precioso dissolvido em uma solução também contendo um polímero, cuja solução pode conter adicionalmente um material de suporte dispersado. Por causa da redução na presença do polímero durante a redução agregados de nanopartículas e de polímero são formados. Estes agregados podem ser nanopartículas ou nanopartículas agrupadas. No caso de nenhum suporte estar presente durante a redução, a solução contendo as nanopartículas é combinada com um material de suporte, preferivelmente como uma lama em água. Isto resulta em agregados das nanopartículas (agrupadas), suporte e polímero.

Geralmente a quantidade de metal precioso nos agregados está entre 0,01% e 10,0% em peso calculada sobre o peso do material de agregado, preferivelmente entre 0,1% e 5,0% em peso.

O metal precioso pode ser selecionado do grupo consistindo de platina, paládio, irídio, ródio, rutênio, ouro, prata e combinações dos mesmos, preferivelmente platina. A hidrogenação dos íons de metal precioso para metal pode ser realizada em qualquer maneira, como conhecido para a
5 redução de sais de metal precioso para metal precioso. Exemplos são o uso de hidrogênio ou de materiais redutores dissolvidos juntos com o sal de metal precioso, seguido por aquecimento, se necessário. Exemplos de compostos redutores são etileno-glicol, NaBH_4 , formiato e semelhante.

O material de suporte pode ser qualquer material que é
10 adequado como suporte para hidrogenação de óleos comestíveis, mais particularmente de óleo de soja. Um requerimento do mesmo é que o suporte não dissolva no óleo. Este requerimento é por exemplo atendido por carbono e pelos bem conhecidos materiais de óxido, tais como sílica, alumina, zircônia, óxido de titânio, óxido de zinco e semelhante, mas também é
15 possível o uso de materiais de peneira molecular e de argilas (sintéticas).

Embora o mecanismo não esteja inteiramente claro, é assumido que o polímero desempenha um papel importante na manutenção da estrutura do agregado. Também é possível que isto seja o fator determinante na obtenção dos agrupamentos de nanopartículas. Polímeros adequados são
20 aqueles materiais que promovem a formação dos agrupamentos e agregados. Exemplos preferidos são os polímeros baseados em uma cadeia de carbonos, adicionalmente contendo heteroátomos, tais como N, S ou O, que podem proporcionar atividade de coordenação com os átomos de metal nas nanopartículas e/ou durante a hidrogenação. Mais particularmente preferência
25 é dada àqueles polímeros que contêm uma estrutura de anel como grupo lateral, mais particularmente um anel aromático ou alifático com pelo menos um heteroátomo, preferivelmente nitrogênio. Mais preferido é o uso de PVP (poli(vinil-pirrolidona)) porque este proporciona os melhores resultados.

A quantidade de polímero no agregado final pode variar

amplamente. Quantidades adequadas estão na mesma ordem de magnitude que a da quantidade de metal precioso, ou maior. Isto acarreta à mesma que as quantidades estejam entre 0,1% e 15% em peso calculadas sobre o peso do agregado.

5 Um catalisador que pode ser usado na presente invenção tem sido descrito em Roelofs et al., *Chem Commun.*, 2004, páginas 970-971. Este documento descreve a produção de nanoagrupamentos de Pd estabilizados com poli(vinil-pirrolidona), suportados sobre suportes de hidrocalcita.

10 A hidrogenação de óleos comestíveis, preferivelmente de óleo de soja pode ser realizada na maneira que é normal na arte. Temperatura, duração e pressão de hidrogênio podem ser adequadamente selecionadas tomando-se em consideração o índice de iodo requerido e a quantidade de trans-isômeros. Em geral a temperatura estará entre 30°C e 200°C., a pressão de hidrogênio estará entre 100 kPa (abs.) e 20.000 kPa (abs.) e a duração
15 variará entre 5 min e 4 horas. Em geral temperatura mais alta, pressões de hidrogênio maiores e uma duração mais longa acarretarão índices de iodo menores.

O catalisador é preferivelmente transformado em lama no óleo comestível e após a hidrogenação ter sido completada, removido por filtração.
20 Também é possível usar um reator de leito fixo ou de circuito contendo o catalisador na forma fixa. A quantidade de catalisador, baseada no metal precioso, está preferivelmente entre 5 ppm e 10.000 ppm baseado no peso de óleo a ser hidrogenado.

A invenção é agora elucidada baseando-se nos seguintes
25 exemplos.

1. Preparação de um catalisador de nano-Pt suportado em sílica

Em um experimento típico, 3 gramas de PVP foram dissolvidos em 75 g de etileno-glicol.

Nesta solução, 20,2 g de uma solução a 3,13% de nitrato de Pt

tetra-amina (calculado como Pt) foram adicionados. Esta solução contendo Pt foi aquecida por 55 s em um forno de microondas de laboratório de 750 W. A solução de cor de laranja clara mudou para uma suspensão preta indicando a redução do Pt da forma iônica para a forma de valência zero.

5 Esta solução quente foi adicionada em uma suspensão de 12 g de pó de sílica (tamanho de partícula de 30 micrômetros, 480 m²/g e um volume de poro de 1,1 mL/g) em 200 mL de água deionizada. Após agitação por 16 h, o produto foi lavado, filtrado e seco a 110°C. Um catalisador de Pt suportado em sílica foi obtido o qual continha um carregamento de Pt de 1,3%
10 de Pt. Fotografias de eletromicroscopia de transmissão (TEM) revelaram uma distribuição de tamanhos de partícula de 2 nm a 7 nm para as nanopartículas de Pt e uma distribuição de tamanho de partículas de 14 nm a 40 nm para os agrupamentos de nanopartículas.

2. Hidrogenação de óleo de soja para produzir uma gorduras para uso em
15 assados baixa em trans-isômeros com um índice de iodo de 70.

Em um experimento típico, 50 g de óleo de soja Desodorizado e Alvejado Refinado foram hidrogenados em uma pressão manométrica de hidrogênio de 400 kPa e em uma temperatura de 50°C com o catalisador de nanopartícula de Pt suportado por sílica do exemplo 1, contendo 1,3% de Pt.
20 A composição do óleo original era: 10,5% em peso de C16:0, 4,3% em peso de C18:0, 23,9% em peso de C18:1, 51,1% em peso de C18:2, 6,4% em peso de C18:3 e um total de trans-isômeros de 2,2% em peso. A quantidade de catalisador aplicada foi 50 ppm baseada na quantidade de metal precioso. A hidrogenação foi realizada até que a quantidade de hidrogênio que foi
25 consumida correspondesse a um nível de índice de iodo de 70. A composição de óleo com este índice de iodo de 70 determinada foi: 10,6% em peso de C16:0, 25,9% em peso de C18:0, 39,8% em peso de C18:1, 16,9% em peso de C18:2, 0,7% em peso de C18:3 e um total de trans-isômeros de 4,5% em peso. A Curva de Gordura Sólida conforme medida por NMR de resolução baixa

(método AOCS rev. 1997) deste produto de óleo deu as seguintes características: 43% de sólidos a 10°C; 33% de sólidos a 20°C; 20% de sólidos a 30°C; 13% de sólidos a 35°C, e 8% de sólidos a 40°C.

3. Hidrogenação de óleo de soja para produzir um óleo de fritura baixo em trans-isômeros com um índice de iodo de 110.

- 5 Em um experimento típico, 50 g de óleo de soja Desodorizado e Alvejado Refinado foram hidrogenados em uma pressão manométrica de hidrogênio de 400 kPa e em uma temperatura de 50°C com o catalisador de nanopartícula de Pt suportado por sílica do exemplo 1, contendo 1,3% de Pt.
- 10 A composição do óleo original era: 10,5% em peso de C16:0, 4,3% em peso de C18:0, 23,9% em peso de C18:1, 51,1% em peso de C18:2, 6,4% em peso de C18:3 e um total de trans-isômeros de 2,2% em peso. A quantidade de catalisador aplicada foi 50 ppm baseada na quantidade de metal precioso. A hidrogenação foi realizada até que a quantidade de hidrogênio que foi
- 15 consumida correspondesse a um nível de índice de iodo de 110. A composição de óleo com este índice de iodo de 110 determinada foi: 10,6% em peso de C16:0, 9,9% em peso de C18:0, 29,3% em peso de C18:1, 41,1% em peso de C18:2, 2,9% em peso de C18:3 e um total de trans-isômeros de 2,9% em peso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a hidrogenação de triglicerídeos poli-insaturados na presença de um catalisador de metal precioso suportado e hidrogênio, caracterizado pelo fato de que é usado no processo um catalisador de metal precioso compreendendo um agregado de suporte sólido, nanopartículas de metal precioso e polímero.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas de metal precioso são agrupamentos de nanopartículas elementares.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado do grupo de suportes de óxido, preferivelmente sílica, alumina, zircônia, óxido de titânio e óxido de zinco.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o polímero é selecionado do grupo consistindo de materiais poliméricos aromáticos contendo pelo menos um heteroátomo no grupo aromático, preferivelmente nitrogênio.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o polímero é selecionado grupo de materiais poliméricos consistindo de poli(vinil-pirrolidona).

6. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o metal precioso é selecionado de platina, paládio, irídio, ródio, rutênio, prata, ouro e combinações dos mesmos, preferivelmente platina.

7. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade de metal precioso está entre 0,01% e 10% em peso, preferivelmente entre 0,5% e 5% em peso do catalisador.

8. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas de metal precioso possuem

um tamanho de cerca de 1 nm a 12 nm e os agrupamentos de nanopartículas de metal precioso elementar possuem um tamanho de 12 nm a 40 nm ou até mesmo maior.

5 9. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o triglicerídeo é um óleo comestível, preferivelmente óleo de soja.

10 10. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o triglicerídeo contém uma quantidade de ácido linolênico.

11. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o ácido linolênico é hidrogenado a compostos mono- ou di-insaturados.

15 12. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o citado catalisador é obténível por um processo compreendendo a redução de íons de metal precioso para agrupamentos de metal precioso na presença do polímero de ligação, após a qual os agrupamentos de metal precioso são contatados com o suporte e o catalisador é obtido.

20 13. Óleo comestível hidrogenado, preferivelmente óleo de soja, caracterizado pelo fato de possuir um índice de iodo entre 60 e 80, uma quantidade de trans-isômeros de entre 2,5 e 9, um SC₁₀ entre 39 e 47 g/100 g e um SC₃₅ de no máximo 15 g/100 g, preferivelmente entre 2 e 15 g/100 g.

25 14. Óleo de fritura, baseado em óleo comestível hidrogenado, preferivelmente óleo de soja, caracterizado pelo fato de possuir um índice de iodo de pelo menos 80, um teor de trans-isômeros de entre 0,5% e 5% em peso.

15. Óleo comestível hidrogenado, caracterizado pelo fato de ser obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 12.

RESUMO

“PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS POLI-INSATURADOS, ÓLEO COMESTÍVEL HIDROGENADO, E, ÓLEO DE FRITURA”

- 5 A invenção é direcionada a um processo para a hidrogenação de triglicerídeos insaturados na presença de um catalisador de metal precioso suportado e hidrogênio, em cujo processo um catalisador de metal precioso é usado, compreendendo um agregado de suporte sólido, nanopartículas de metal precioso e polímero.