



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 245 901**

⑫ Número de solicitud: 200401793

⑮ Int. Cl.

C11C 3/12 (2006.01)

A23D 7/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **15.07.2004**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2006**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.2006

⑰ Solicitante/s: **Universitat Politècnica de Catalunya
c/ Jordi Girona, 31
08034 Barcelona, ES**

⑱ Inventor/es: **Camps Hernán-Pérez, Silvia;
Fernández Garza, Mónica;
Larrayoz Iriarte, M^a Angels;
Ramírez Rangel, Eliana;
Recasens Baxarias, Francisco y
Sans Solé, Jordi**

⑳ Agente: **No consta**

㉔ Título: **Proceso de hidrogenación parcial de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión y reactor para la realización de dicho proceso.**

㉕ Resumen:

Proceso de hidrogenación parcial de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión y reactor para la realización de dicho proceso.

Se describe un proceso de hidrogenación de aceites vegetales sobre paladio, en fase vapor homogénea, que emplea urea mezcla de triglicéridos, hidrógeno y un solvente gaseoso a alta presión.

El proceso se realiza en un reactor de flujo mezclado consistente en un lecho fijo de partículas de catalizadores con flujo radial o bien en un reactor monolito, ambos con pequeño tamaño de partícula y baja pérdida de carga. El efecto de mezcla perfecta en ambos se consigue por recirculación de la mezcla reactante.

Empleando alta turbulencia en el reactor y pequeño tamaño de partícula del catalizador, se consiguen contenidos del isómero C18:1 trans inferiores al 3,5% en peso.

ES 2 245 901 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso de hidrogenación parcial de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión y reactor para la realización de dicho proceso.

Sector técnico de la invención

Esta invención corresponde al sector industrial de la biotecnología alimentaria. Se relata una mejora en el proceso de hidrogenación de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión respecto a una mezcla de solvente, hidrógeno y triglicéridos insaturados mediante el uso de un reactor de lecho fijo de partículas de catalizadores con flujo radial o bien de un reactor monolito, ambos con pequeño tamaño de partícula de catalizador y baja pérdida de carga.

Estado de la técnica

La reacción de hidrogenación consiste en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados con hidrógeno en presencia de un metal que cataliza la reacción. El objeto de la saturación de los dobles enlaces es convertir los aceites líquidos en grasa semisólida y reducir las posibilidades de oxidación y subsiguiente enranciado. Las grasas así obtenidas se utilizan en la industria de la alimentación para producción de margarinas, grasas para la repostería etc.

Con 25 millones de toneladas al año, la producción de aceite hidrogenado tiene su sitio en el mercado de la alimentación.

Por desgracia, al hidrogenar aceites se pierden ácidos grasos esenciales como el linoléico y se forman ácidos grasos trans (ácido eláidico), que es menos saludable y del todo prescindible ya que constituye un precursor de colesterol en humanos.

Con el proceso de hidrogenación clásico, se produce un 40% de esos isómeros trans. [1]

El proceso industrial convencional de hidrogenación consiste básicamente en un reactor agitado con aceite e hidrógeno más partículas de catalizador en suspensión. La reacción se lleva a cabo a baja presión (de 0,5 a 5 bar) y a altas temperaturas (de 130 a 210°C). [2]

La pequeña solubilidad del H₂ en aceite líquido a la temperatura de reacción y las resistencias al transporte del gas entre la fase gas y la fase líquida así como el la superficie externa del catalizador limitan la velocidad de reacción.

Se pueden suprimir estas resistencias al transporte utilizando un solvente gaseoso a alta presión. Este proceso consiste en mezclar el sustrato, hidrógeno gas y un solvente y la mezcla se lleva a un estado vapor con el objeto de tener una fase homogénea, en la cual las resistencias de transporte se eliminan y las concentraciones de los reactantes pueden variarse independientemente.

La solución pasa sobre el catalizador, donde se forman los productos de la reacción, que también formarán parte de la mezcla homogénea. [3]

El sustrato y los productos han de ser solubles en el solvente utilizado en las condiciones de operación. Dicho solvente puede ser un hidrocarburo saturado o insaturado, p.e. etano, eteno, propano, propeno, butano, buteno o CO₂, dimetiléter, freón, N₂O, N₂, NH₃ o mezclas. [5]

En general, la selección de catalizador se hará de acuerdo a la reacción que queremos llevar a cabo. Para la hidrogenación parcial o completa de los enlaces C=C, se escogerá preferiblemente un metal noble o níquel.

Con el proceso en fase homogénea, la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador puede ser controlada hasta niveles muy altos. Esto mejora la velocidad de la reacción de hidrogenación, que se incrementa de 10 a 1000 veces y la producción de ácidos grasos trans es mucho menor que usando el proceso convencional. [4]

Los productos hidrogenados contendrán preferiblemente menos del 10% de ácidos trans. [5]

Se ha investigado mucho sobre catalizadores y soportes más adecuados para la hidrogenación de aceites en fase homogénea. Degussa investigó el uso de complejos metálicos soportados en un lecho fijo con carbón activo y polisiloxano como soporte. [6]

Como disolventes Zosel en 1976 ya describe en detalle como usar CO₂ supercrítico para hidrogenar el aceite. [7]

Más adelante Harrod da una lista de los principales solventes, indicando que el más adecuado para hidrogenación de triglicéridos es el propano. [5]

Como ya hemos dicho, las reacciones de hidrogenación industrial se suelen llevar a cabo en un reactor agitado que mantiene en suspensión partículas de catalizador finamente divididas. Este tipo de sistemas resultan problemáticos en cuanto a seguridad, operabilidad y productividad. Las partículas finamente divididas de catalizador requieren opera-

ciones adicionales para la carga del reactor y la recuperación por filtración posterior. Por la naturaleza de los ciclos de calentamiento por arranque y parada, estos sistemas promueven la formación de co-productos que pueden disminuir la vida del catalizador y disminuir la cantidad obtenida del producto deseado.

Una alternativa al uso de estos reactores agitados ha sido el uso de catalizadores en grana en reactores de lecho fijo axial. Mientras que esta tecnología de reactor elimina muchos de los problemas de manejo del catalizador y residuales, el control del aumento de temperatura y los gradientes de temperatura en la reacción constituye un problema.

Un segundo problema es que en los reactores de lecho fijo normales hay una pérdida significativa de carga debido a los elevados caudales requeridos en la hidrogenación. [8]

De los estudios hechos sobre el proceso de hidrogenación de aceites vegetales en planta piloto aún no se han utilizado reactores sustancialmente diferentes a los dos anteriores. Para condiciones de fase homogénea, J. W. King realiza sus estudios de hidrogenación en un reactor discontinuo con agitación tipo fangos [9], Degussa utiliza un reactor de lecho fijo axial en continuo [6], Harrod usa una columna de HPLC (lecho fijo). [5]

Explicación de la invención

La presente invención relata una mejora en el proceso de hidrogenación parcial de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión respecto a una mezcla de solvente, hidrógeno y triglicéridos insaturados mediante el uso de un reactor de lecho fijo y flujo radial o bien un reactor monolito. De este modo, se disminuye el contenido de ácidos trans en la sustancia grasa que ha sido parcialmente hidrogenada, de manera que contenido de trans es igual o inferior al 3,5% en peso cuando el índice de yodo es cercano al 80.

Debido a la cinética de la reacción y a los experimentos llevados a cabo interesa trabajar en las siguientes condiciones para reducir la formación de ácidos trans (ácido elaidico):

- Con pequeños tamaños de catalizador, reduciendo así los efectos difusionales internos, es decir, reduciendo el camino de difusión de los componentes parcialmente hidrogenados. Además, para menores tamaños de partícula la velocidad es más rápida ya que se dispone de mayor superficie para la reacción.

Los experimentos realizados así lo confirman. Tal y como podemos observar en la tabla 1, comparando experimentos 1,2 y 3,4 (dp: 0,28-2mm; dp: 0,55-2mm) para un mayor diámetro de partícula y en iguales condiciones de operación el contenido de elaidico aumenta.

TABLA 1

	P(bar)	T (°C)	tamizado dp (mm)	%peso elaidico ^(a)	%peso estearico ^(a)	índice de yodo (inicial=130)
1	200	211	0,28	2,87	24,2	76
2	200	211	2	5,03	25,9	76
3	200	183	0,55	3,82	14,1	92
4	200	183	2	4,82	19,6	87

^(a) HPLC, ChromSpher I Lipids / Varian, acetonitrilo en heptano (99,997% / 0,003% v/v)

- Con velocidades espaciales del fluido en contacto con las partículas del catalizador elevadas, reduciendo así los efectos difusionales externos. El aumento de las velocidades espaciales se consigue incrementando el grado de recirculación respecto al caudal de trabajo del reactor. Tal y como se muestra en la figura 1, a medida que se aumenta la velocidad de agitación, lo cual implica un aumento en el grado de recirculación, hay una ligera tendencia a aumentar el grado de hidrogenación y disminuir el % en trans. No obstante, llega un momento en el que al aumentar la agitación la velocidad de hidrogenación tiende a ser constante. Este fenómeno se debe a que a partir de cierto grado de agitación (rpm) la resistencia difusional ya desaparece por completo y no se pueden alcanzar valores mayores de hidrogenación para las mismas condiciones de operación.

- Altos grados de mezcla interna, de manera que la composición y la temperatura serán uniformes en el reactor.

Se considera que el flujo está bien mezclado cuando tiempo de residencia en el reactor (τ) es más de 100 veces superior al tiempo de circulación (t_c), estimado este tiempo de recirculación t_c , como el tiempo medio que tarda la mezcla en hacer un recorrido dentro del reactor.

Para los reactores convencionales de lecho fijo y flujo longitudinal las pérdidas de carga son muy elevadas si queremos trabajar en las anteriores condiciones. De este modo, utilizaremos otro tipo de reactores: reactor de lecho fijo de flujo radial y reactor monolito, que nos permiten operar en las anteriores condiciones con una mínima pérdida

ES 2 245 901 A1

de carga. Además, no existen etapas posteriores de filtración, como sería el caso de un reactor con agitación tipo fangos.

El solvente utilizado en la invención puede ser un hidrocarburo saturado o insaturado, p.e. etano, eteno, propano, propeno, butano, buteno o CO₂, dimetiléter, freón, N₂O, N₂, NH₃ o mezclas.

En cualquier caso, el preferible es propano debido a que la solubilidad de lípidos es elevada en este solvente. Además el propano es uno de los disolventes cuya utilización está autorizada para el tratamiento de materias primas de productos alimenticios o de sus componentes o ingredientes. [10]

Como catalizador se puede utilizar un metal noble o níquel. El catalizador preferido en nuestro caso es paladio.

Para conseguir una mezcla homogénea en fase vapor respecto a una mezcla de solvente, hidrógeno y triglicéridos insaturados trabajamos en un rango de temperaturas entre 160°C y 400°C, un rango de presión entre 180 y 300 bares, y en el siguiente rango de composiciones molares, utilizando propano como solvente:

- 0,1% < aceite de girasol < 2%
- 1% < H₂ < 15%
- 83% < propano < 98,9%

Para una presión y temperatura determinada dentro de este rango existe un rango de composiciones de mezcla para las cuales tenemos una sola fase vapor. [11]

Breve descripción de una realización preferida

A continuación se hace la descripción de una forma de realización preferida, pero no reivindicamos que sean las condiciones óptimas para el proceso.

Hidrogenación parcial de aceite de girasol utilizando un catalizador de paladio

Composición y cantidad del flujo de entrada en el reactor

	%mol	Caudales (g/s)
propano	91	$5,09 \cdot 10^{-2}$
hidrogeno	8	$3,04 \cdot 10^{-4}$
aceite	1	$3,75 \cdot 10^{-3}$

Condiciones de la reacción

Catalizador	2% Pd sobre carbón activo diámetro de partícula = 0,28mm masa de catalizador = 0,25g
Volumen reactor	50 cm ³
Tiempo de reacción	4,2 s
Temperatura	211°C
Presión	20 MPa

Condiciones del reactor

Agitación	46,7 s ⁻¹
Grado de recirculación (τ/t_c)	103
Velocidad lineal de paso a través de lecho	2,62 m/s
Pérdida de carga	125 Pa

Calidad del producto

Índice de yodo	Entrada: 130 Salida: 79,7
Contenido de ácidos trans respecto al total de aceites	1,97% en peso

Bibliografía

[1] Nancy **Ajzenberg**, *Grasas y aceites*. Vol. 53. Fasc.2 (2002), 229-238

[2] **Farrauto R.J., Bartholomew, C.H.**. *Fundamentals o Industrial Catalytic Process*, (1997)

[3] **Tacke, T.**, *Degussa*.

[4] **Ramírez E., Zgarni, S., Larrayoz, M.A. & Recasens F.**, F. Chem. Eng. TeTechnol.: *Engineering in Life Science*, Vol. 2, 9, 2002, p.257

[5] **Harrod, M.**, 1996, patente internacional, AI, W09601304.

[6] **Degussa**, 1995, patente internacional, AI, W09522591.

[7] **Zosel K.**, 1976, patente Estados Unidos, A, US-3969382

[8] *Air prod. & chem.*, 2002, patente Estados Unidos, US-6479704

[9] **King, J.**, *JAOCS*, Vol. 78, no. 2 (2001)

[10] *Manual de aceites comestibles y grasas comestibles*, 1997, Directiva 97/60/CE

[11] **Pereda, S., S. Bottini, and E. Brignole**, *AIChE J.* 48(11), 2635 (2003)

Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 pueden verse los resultados en cuanto al índice de yodo y contenido en ácidos trans del producto obtenido para diferentes velocidades de agitación. El resto de condiciones de operación se mantienen constantes: presión = 20MPa, T^a=187°C, diámetro de partícula =2mm.

En la Figura 2, se muestra un ejemplo de un diagrama temario de Aceite-H₂-Propano con todas las zonas existentes bien definidas correspondiente a una presión y temperatura determinadas. Para nuestras condiciones de operación trabajamos con composiciones que nos permiten estar dentro de la zona de fase homogénea.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la hidrogenación de triglicéridos insaturados en fase vapor a alta presión respecto a una mezcla de solvente, hidrógeno y triglicéridos insaturados mediante el uso de un reactor de lecho fijo de flujo radial o reactor monolito, ambos con pequeño tamaño de catalizador y baja pérdida de carga.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el flujo está bien mezclado. Es decir, el tiempo de residencia en el reactor (τ) es más de 100 veces superior al tiempo de circulación (t_c) que tarda la mezcla en hacer un recorrido dentro del reactor.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el solvente a utilizar es un hidrocarburo, p.e. etano, eteno, propanos, propenos, butanos, butenos, o CO₂, dimetiléter, "freon", N₂O, N₂, NH₃, o mezclas de los anteriores.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el solvente preferible a utilizar es propano.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura de operación está entre 160°C y 400°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la presión de operación está entre 180 y 300 bares.

25 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6, **caracterizado** porque las composiciones molares de la mezcla son:

- 0,1% < aceite < 2%
- 1% < H₂ < 15%
- 83% < propano < 98,9%

30 8. Procedimiento según la reivindicación 1,5,6,7 **caracterizado** porque la mezcla es homogénea en fase vapor.

35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador a utilizar es un metal noble.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el catalizador preferible a utilizar es paladio.

40 11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los diámetros de partícula de catalizador son menores de 2mm

45 12. Sustancia grasa que ha sido parcialmente hidrogenada de acuerdo a las anteriores reivindicaciones anteriores, caracterizada en que, el contenido de ácidos trans no supera el 3,5% en peso cuando el índice de yodo es mayor de 80.

50

55

60

65

DIBUJOS:

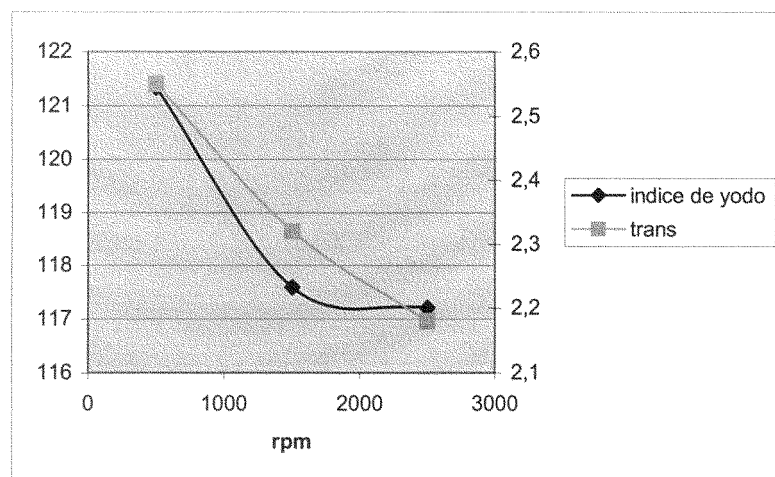


Figura 1

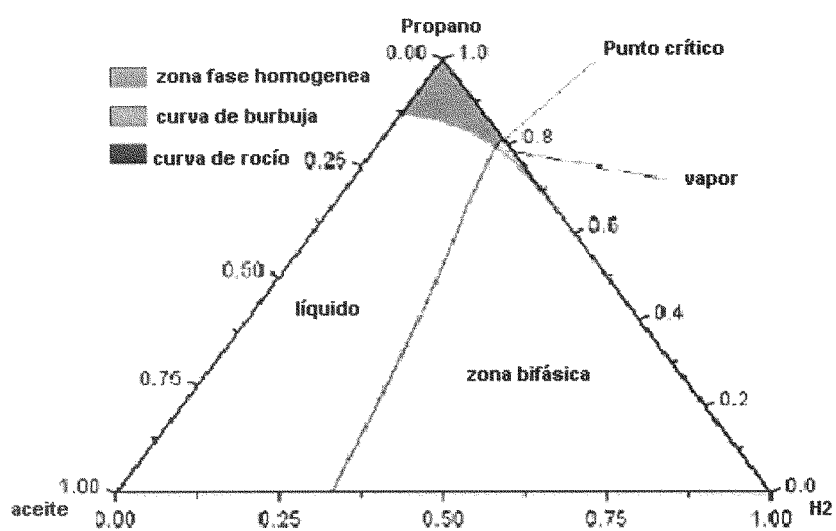


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 245 901

⑫ Nº de solicitud: 200401793

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 15.07.2004

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C11C 3/12** (2006.01)
A23D 7/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 50, nº 7. RAMIREZ et al. "Sunflower Oil Hydrogenation on pd/C in SC propane in a continuous recycle reactor". On line 11.06.2004, www.interscience.wiley.com	1-12
X	WO 9601304 A1 (POUL MÖLLER LEDELSES) 18.01.1996, reivindicaciones 1-6; ejemplo 4.	1-12
X	ES 2126884 T3 (DEGUSSA) 01.04.1999, todo el documento.	1-12
X	European Journal Lipid Science Technology, Vol. 103, páginas 81-84, 2001. MACHER et al. "Hydrogenation of palm oil in near-critical and supercritical propane". Todo el documento.	1-12
A	WO 02102947 A1 (FEYECON) 27.12.2002	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

15.03.2005

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/1