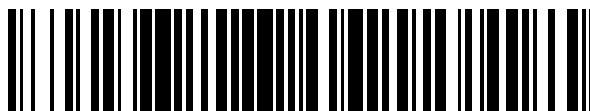


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 466**

51 Int. Cl.:

C11C 3/00 (2006.01)

C11C 3/12 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06021297 .4**

96 Fecha de presentación: **11.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1918358**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación parcial de ésteres de ácidos grasos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:
COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (50.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE y
NATIONAL & KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF
ATHENS (50.0%)

72 Inventor/es:
GEORGIOS, PAPADOGIANAKIS;
ACHILLEAS, BOURIAZOS;
KONSTANDINOS, MOURATIDIS y
NIKOLAS, PSAROUDAKIS

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 466 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

Procedimiento para la hidrogenación parcial de ésteres de ácidos grasos

Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere al área de productos oleoquímicos y se refiere más particularmente a un procedimiento mejorado para la hidrogenación selectiva bifásica de ésteres de ácidos grasos insaturados.

Estado de la técnica

10 Actualmente, se considera que los recursos renovables son el nuevo desafío en el desarrollo de la química sostenible/ecológica. El interés en la aplicación de biomasa ha aumentado considerablemente durante la última década debido a que los recursos a base de biomasa son renovables y neutros con respecto al CO₂. Además, las limitaciones a largo plazo proyectadas sobre la explotación de materia prima fósil, los recientes aumentos en los precios del crudo y las preocupaciones medioambientales con respecto a la contaminación del aire local, los problemas de calentamiento global provocado por el CO₂, la biodegradabilidad y biocompatibilidad de muchos productos a base de compuestos petroquímicos también han desempeñado un papel en este sentido. Hoy en día, la producción mundial de biomasa renovable es de aproximadamente 200·10⁹ t/a de las cuales 130·10⁶ t/a son grasas y aceites y sólo el 7% de la capacidad de producción de biomasa total se usa para alimentos, piensos y aplicaciones no alimentarias. Estas cifras, en comparación con la capacidad mundial de combustibles fósiles extraídos que es de sólo 7·10⁹ t/a, muestran el gran potencial de la biomasa renovable para la producción de energía, productos químicos y materiales. Según la directiva 2003/30/EC del Parlamento Europeo y del Consejo del 31 de diciembre de 2010, los biocombustibles deberán ser el 5,75% de los combustibles de transporte y según la hoja de ruta estadounidense para tecnologías de biomasa, objetivos de visión para el año 2020, los biocombustibles cubrirán el 10% de los combustibles, y los productos químicos a base de biomasa el 18% de los productos químicos en el mercado estadounidense.

25 Los aceites vegetales y sus derivados son materias primas importantes para la industria con un amplio espectro de aplicaciones tales como en química alimentaria, farmacia, cosméticos, plásticos, detergentes, biolubricantes y en el campo de la energía con la producción de biodiesel principalmente mediante reacciones de transesterificación con metanol o etanol para obtener ésteres etílicos (FAEE) o metílicos (FAME) de ácidos grasos.

30 La hidrogenación catalítica de aceites vegetales renovables y sus derivados constituye una operación unitaria principal en la industria química. Los procedimientos de hidrogenación selectiva de ésteres alquílicos de aceites vegetales para transformar múltiples ésteres grasos insaturados en un único éster insaturado sin aumentar la parte saturada son de gran interés en los campos de biolubricantes y biodiesel. El primer objetivo de estos procedimientos es mejorar la estabilidad oxidativa debido a que las tasas relativas de oxidación son de 98 para linolenato de metilo (MLN), 41 para linoleato de metilo (ML) y 1 para oleato de metilo (MO) [Knothe, Fuel Process. Technol. 86, p1059f (2005); Frankel, Lipid Oxidation, The Oily Press, Dundee, Escocia, 1998]. Nohair *et al.* [J. Mol. Catal. A: Chem. 229, p117f (2005)] y Ucciani [Stud. Surf. Sci. Catal. 41, p26f (1988)] han notificado que la tasa de absorción de oxígeno en ácido linolénico (C18:3; 9c, 12c, 15c), ácido linoleico (C18:2; 9c, 12c) y ácido oleico (C18:1, 9c) es de 800/100/1, respectivamente. Estas posiciones bis-alílicas en FAME poliinsaturados comunes tales como MLN (dos posiciones bis-alílicas en C-11 y C-14) y ML (una posición bis-alílica en C-11) son incluso más propensos a la autooxidación que las posiciones alílicas. Por tanto, la hidrogenación parcial de FAME poliinsaturados hasta C18:1 aumenta sustancialmente sus estabilidades de oxidación y mejora enormemente las propiedades de envejecimiento/almacenamiento de biolubricantes y biodiesel, lo que hace que la adición de antioxidantes sintéticos sea superflua. Falk *et al.* [Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106, p837f (2004)] hidrogenaron parcialmente FAME poliinsaturados y pudieron aumentar la estabilidad de oxidación a un bajo punto de fluidez del producto de biodiesel. El segundo objetivo es evitar el deterioro en comportamiento a baja temperatura tal como en el punto de fluidez. Para conservar la fluidez, es obligatorio no aumentar el punto de fusión de la mezcla que depende tanto de la cantidad de estearato de metilo saturado (MS), C18:0, (punto de fusión de MS = + 39,1°C) como del grado de isomerización de posicionamiento y cis/trans (por ejemplo el punto de fusión de MO, (C18:1, 9c), es de -19,9°C y del elaidato de metilo (ME), (C18:1, 9t), es de +10,0°C. El tercer objetivo de la hidrogenación parcial de FAME poliinsaturados es aumentar el rendimiento, es decir, los índices de cetano del biodiesel. Knothe notificó para linolenato de etilo un índice de cetano de 22,7, para ML: 38,2, para MO: 59,3 y para estearato de metilo un índice de cetano de 86,9.

55 También se hace referencia al documento GB 1594603 A (Chapman) que da a conocer un procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de glicéridos por medio de hidrogenación en un sistema de dos fases acuosa/orgánica en presencia de catalizadores de rodio homogéneos con un ligando de fosfina convencional. La hidrogenación homogénea de componentes insaturados en presencia de complejos de metal de transición también se describe en Tetrahedron Letters, vol. 28(22), p. 2507-2510 (1987).

En procedimientos de hidrogenación de unidades C=C en ácidos grasos insaturados de aceites vegetales, se usan comúnmente sistemas catalíticos heterogéneos a base de níquel, paladio, cobre, cobre-cromita, platino etc. Sin embargo, para catalizadores heterogéneos de hidrogenación de aceites comestibles la elección de la industria han sido catalizadores a base de níquel. Los objetivos de la hidrogenación selectiva tradicional de aceites comestibles son aumentar su temperatura de fusión y aumentar por tanto la consistencia para su uso como margarina y para mejorar la estabilidad oxidativa mientras que una cantidad importante de las unidades C=C en la cadena de ácidos grasos experimenta isomerización cis/trans. En los últimos años, los efectos negativos para la salud de las grasas trans recibieron atención creciente y se considera que son incluso más perjudiciales que las grasas saturadas. Los ácidos grasos tanto trans como saturados contenidos en la margarina se correlacionan fuertemente con una concentración superior de colesterol LDL en plasma. Las decisiones en Europa de limitar o en los Estados Unidos de denunciar los isómeros trans contenidos en productos alimenticios grasos provocaron una demanda de grasas sólidas con bajo contenido en isómeros trans. Por tanto, existe un interés creciente en el desarrollo de nuevos procedimientos de hidrogenación industriales que produzcan cantidades inferiores de grasas trans y saturadas. Un desarrollo implica el uso de complejos de metal de transición homogéneos selectivos como catalizadores para obtener principalmente grasas cis-C18:1 y estos catalizadores homogéneos deben recuperarse y recircularse fácil y cuantitativamente. Catalizadores homogéneos ideales para tales conversiones serían complejos de metal de transición solubles en agua para actuar en sistemas de dos fases acuosa/orgánica. El otro desarrollo implica el uso de zeolitas de conformación selectiva que permiten que el isómero trans bastante lineal entre en los poros mientras que se mantiene el isómero cis más curvado fuera.

Según el documento DE 4109246 A1, la hidrogenación de ácidos grasos poliinsaturados y sus derivados puede realizarse usando precursores de catalizadores de Na_2PdCl_4 en disoluciones de carbonato de sodio acuosas y carbonato de propileno; la reacción catalítica se realizó en un sistema homogéneo. Tras la reacción, se añadió n-hexano a la mezcla de reacción y se formó un sistema de dos fases, permitiendo la recuperación del catalizador mediante una separación de fases de la fase de carbonato de propileno inferior. En lugar de carbonato de propileno, también podría usarse un disolvente aprótico nitrogenado como activador tal como dimetilformamida. Fell *et al.* [Fat Sci. Technol. 92, p264f (1990); igual que la referencia anterior 93, p329f (1991)] también hidrogenaron homogéneamente ML usando catalizadores de Ziegler-Sloan-Lapporte a base de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ o $\text{Pd}(\text{acac})_2$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ con una alta selectividad (> 90%) hasta productos C18:1. Sin embargo, un defecto de esta reacción es la separación engorrosa del catalizador de los productos de reacción y su recuperación cuantitativa en forma activa así como las grandes cantidades de trietilaluminio requeridas, es decir, una razón molar de $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1/10$.

El objeto complejo de la presente invención ha sido por tanto proporcionar un procedimiento para la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de C18:1 de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80% en moles y más particularmente más del 50% en moles mediante hidrogenación parcial de ésteres de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de (C18:2+C18:3) de al menos el 65% en moles y más particular más del 75% en moles, lo que evita las desventajas del estado de la técnica citado anteriormente. En particular, tal procedimiento debe permitir la transferencia de glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos altamente insaturados a base de por ejemplo aceite de linaza o girasol a un glicérico o éster alquílico de ácidos grasos con alto contenido oleico, mostrando bajos contenidos de restos acilo insaturados superiores y completamente saturados con el fin de mejorar la calidad de dichos ésteres o glicéridos, particularmente con respecto a su estabilidad oxidativa e índice de cetano a un bajo punto de fluidez para la aplicación como el denominado "biodiesel", estabilidad oxidativa superior y bajo punto de fluidez para la aplicación como "biolubricantes" y estabilidad oxidativa mejorada y bajo contenido de grasas trans y compuestos completamente saturados para la aplicación de "hidrogenación de aceites comestibles". Otro objeto de la invención ha sido realizar el procedimiento de hidrogenación en condiciones suaves y respetuosas con el medio ambiente, en condiciones bifásicas en un medio acuoso y usando catalizadores que muestran una frecuencia de recambio alta (TOF) y alta selectividad hacia los compuestos cis-C18:1 y que son fáciles de separar de la mezcla de reacción y de devolverse al procedimiento sin reducción de la actividad.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de C18:1 de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80% en moles mediante hidrogenación parcial de ésteres de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de (C18:2+C18:3) de al menos el 65% en moles, calculado sobre la cantidad total de restos C18 en el éster, que se caracteriza porque la hidrogenación se realiza en un sistema de dos fases acuosa/orgánica en presencia de un catalizador soluble en agua que consiste en un metal del grupo VIII y un ligando hidrófilo de trifenilfosfina trisulfonada (TPPTS).

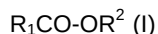
Sorprendentemente, se ha encontrado que catalizadores homogéneos que consisten en metales del grupo VIII y ligandos de TPPTS hidrófilos permiten la hidrogenación selectiva de glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos poliinsaturados en un sistema de dos fases acuosa/orgánica con frecuencia de recambio (TOF) extremadamente alta. La hidrogenación proporciona glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos que muestran bajo contenido de restos acilo completamente saturados, esto significa que tiene lugar una hidrogenación selectiva de restos de ácido

linolénico y linoleico a oleico (hasta aproximadamente el 90%) con bajo contenido en restos elaidínicos (hasta aproximadamente el 10% calculado sobre la cantidad total de C18:1). Además de esta otra ventaja de los catalizadores, se observa que pueden recircularse de la mezcla de reacción mediante una simple separación de fases y transferirse de nuevo a la hidrogenación sin pérdida de actividad.

5 Material de partida: Glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos

La naturaleza del material de partida poliinsaturado es sólo de poca importancia para la enseñanza técnica de la presente invención, aunque depende de la aplicación deseada. Normalmente, los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos que se usan se derivan de fuentes naturales como por ejemplo girasol, semilla de colza, soja, linaza, semilla de tabaco, girasoles, semilla de algodón, migas, palma, palmiste, cocos, aceitunas, huesos de aceituna, manises, avellanas, nueces, almendras, semilla de sésamo, granos de ricino, semilla de maíz, grano de trigo, pescado, bogol, sebo y manteca de cerdo. Normalmente, estos ésteres muestran un contenido de grupos acilo (C18:2+C18:3) de más del 65, y preferiblemente más del 75% en moles. La transformación de los glicéridos, que se obtienen como aceites brutos o refinados directamente de las plantas, en los ésteres metílicos o etílicos tiene lugar mediante transesterificación de maneras conocidas. Los procedimientos respectivos se conocen bien del estado de la técnica. Para determinadas aplicaciones también es posible usar los triglicéridos o glicéridos parciales citados sin ninguna transformación química previa en los ésteres.

Más particularmente, los materiales de partida adecuados para la hidrogenación parcial son los ésteres alquílicos que siguen la fórmula general (I),



en la que R^1CO representa un radical acilo que tiene de 6 a 22, y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces mientras R^2 significa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. En particular, el radical acilo comprende al menos el 60, preferiblemente al menos el 70% en moles de residuos C18. Calculado sobre la cantidad de residuos C18, el contenido de (C18:2+C18:3), que se considera que es la "parte poliinsaturada", es de más del 65 y de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 80% en moles. En una realización preferida de la presente invención, se usan ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos de linaza o girasol.

Catalizadores

Actualmente existe un interés creciente en la catálisis en medios acuosos usando complejos de metal de transición solubles en agua debido a su amplia gama de aplicaciones potenciales. Los catalizadores de TPPTS solubles en agua en un sistema de dos fases acuosa/orgánica combinan las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea:

(i) actividad y selectividad altas en condiciones de reacción suaves mediante adaptación de la esfera de coordinación del metal de transición;

(ii) recuperación fácil y cuantitativa del catalizador en forma activa a partir de productos de reacción orgánicos mediante simple separación de fases.

Se ha estimulado además el interés en sistemas acuosos al aumentar las restricciones medioambientales. Por tanto, los sistemas acuoso/orgánico son medioambientalmente atractivos por los siguientes motivos:

(i) las numerosas etapas para la recuperación del catalizador en procedimientos catalíticos homogéneos clásicos se vuelven superfluas y la ingeniería del procedimiento se simplifica enormemente, dando como resultado ahorros de energía sustanciales y emisiones inferiores;

(ii) obvian la necesidad de disolventes orgánicos tóxicos y el agua es un disolvente no tóxico, no inflamable, seguro, barato, ampliamente disponible y medioambientalmente respetuoso, "ecológico".

Actualmente, existen cuatro procedimientos industriales que emplean complejos de metal de transición solubles en agua como catalizadores:

(i) el procedimiento de Ruhrchemie/Rhône-Poulenc para la hidroformilación de olefinas inferiores tales como propeno y butenos catalizados por complejos de Rh/TPPTS en sistemas de dos fases acuosa/orgánica con una capacidad de 800000 t/a;

(ii) el procedimiento de Rhône-Poulenc para la síntesis de productos intermedios de vitamina E y A usando catalizadores de rodio modificados con TPPTS en un sistema de dos fases;

(iii) el procedimiento de Kuraray para la síntesis de 1.9-nonanodiol y n-octanol usando catalizadores de paladio y rodio con la sal de sodio de trifenilfosfina monosulfonada (TPPMS) en un sistema de dos fases; y finalmente

(iv) el procedimiento de planta piloto de Union Carbide para la hidroformilación de olefinas superiores en un sistema de una fase con separación bifásica del catalizador de Rh/TPPMS.

- 5 Junto con el catalizador, se ha demostrado que es ventajoso si los complejos de metal solubles en agua son compuestos cuyo átomo central es un metal del grupo VIII, en particular rodio, rutenio, paladio, cobalto, platino, níquel, iridio, hierro, y preferiblemente rodio, rutenio y paladio.

El complejo de metal soluble en agua contiene preferiblemente ligandos hidrófilos, especialmente ligandos hidrófilos que contienen fosfinas, aminas y oxígeno, preferiblemente monofosfinas sulfonadas y fosfinas quelantes sulfonadas.

- 10 En la presente invención, complejos de rodio y/o rutenio y/o paladio han mostrado la actividad y selectividad más altas cuando se combinan con ligandos del tipo trifenilfosfina trisulfonada (TPPTS). El catalizador se obtiene por ejemplo mezclando simplemente una sal de metal soluble en agua con el ligando, por ejemplo preparando una disolución acuosa de cloruro de rodio, cloruro de rutenio o cloruro de paladio con TPPTS. A continuación se facilitan detalles adicionales y realizaciones preferidas referentes a los catalizadores:

- 15 (i) razón molar entre el metal del grupo VIII y el ligando hidrófilo: de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:6, preferiblemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:4;

(ii) contenido de metal del grupo VIII en la mezcla de hidrogenación: de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 ppm;

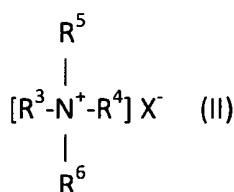
- 20 (iii) razón molar C=C/metal del grupo VIII: de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 20.000 y más preferiblemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 15.000.

- 25 Los catalizadores según la presente invención muestran frecuencias de recambio en el intervalo de aproximadamente 120.000 h⁻¹. El comportamiento catalítico del catalizador de Wilkinson soluble en agua, RhCl(TPPTS)₃, preparado por separado, es comparable con la actividad catalítica obtenida mediante complejos de Rh/TPPTS formados *in situ* a partir de RhCl₃·3H₂O con TPPTS y H₂ en la hidrogenación de FAME en las mismas condiciones en sistemas de dos fases acuosa/orgánica. Recientemente [J. Mol. Catal. A: Chem. 231, p93f (2005)] se proporcionaron pruebas experimentales adicionales de que en reacciones de hidrogenación en medios acuosos el catalizador de RhCl(TPPTS)₃ mostraba un comportamiento similar con complejos de Rh/TPPTS generados *in situ* a partir de RhCl₃·3H₂O con TPPTS y H₂ en las condiciones de reacción. Larpent *et al.* [Inorg. Chem. 26, p2922f (1987)] han notificado la formación de RhCl(TPPTS)₃ a partir de RhCl₃·3H₂O con TPPTS en ausencia de H₂, actuando TPPTS tanto como ligando como agente reductor para el cloruro de rodio (III) para proporcionar RhCl(TPPTS)₃.

Cocatalizadores

- 35 *Tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos (anfóteros), no iónicos y aniónicos, líquidos iónicos y catalizadores de transferencia de fase*

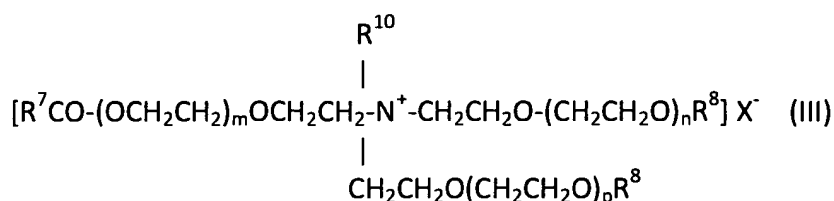
- 40 Se ha encontrado que la presencia de tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos (anfóteros), no iónicos y aniónicos, líquidos iónicos (IL) y/o catalizadores de transferencia de fase (PTC) mejora la actividad y selectividad del catalizador y facilita la separación de los complejos después que la hidrogenación haya tenido lugar. Ejemplos típicos de tensioactivos catiónicos adecuados son las denominadas sales de tetraalquilamonio, que preferiblemente siguen la fórmula general (II):



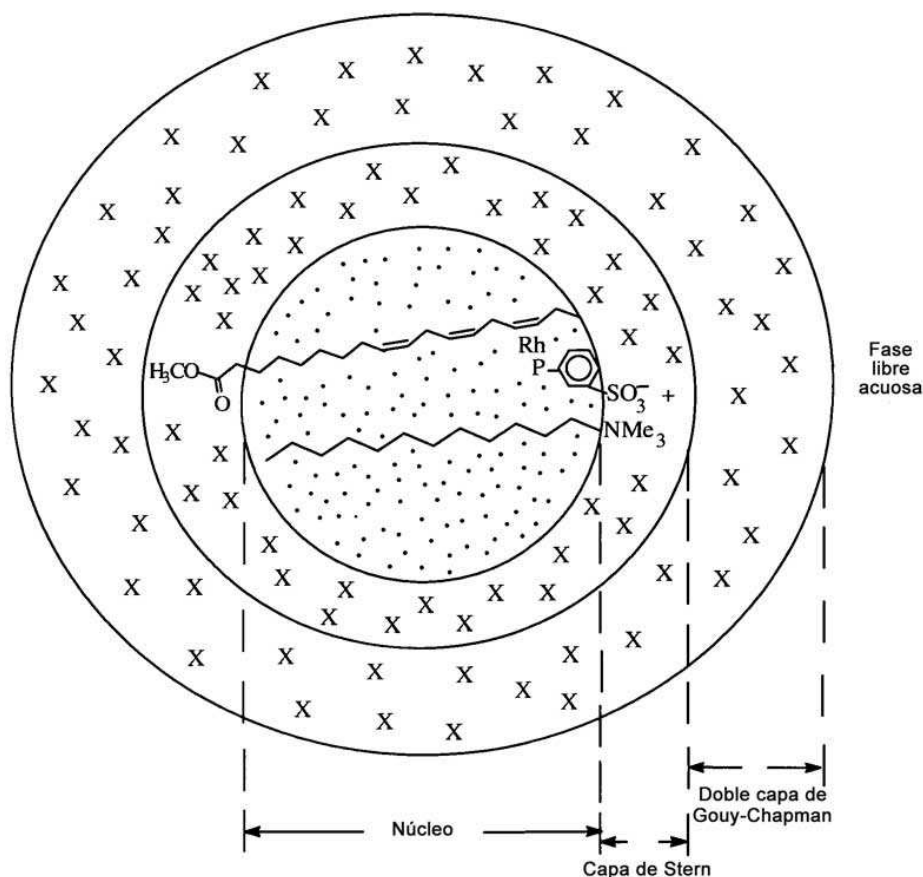
- 45 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan radicales alifáticos o alifáticos de hidroxilo lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y X significa cloruro o bromuro. Preferiblemente, al menos dos de estos radicales alifáticos representan grupos metilo, mientras que al menos un radical es un grupo alquilo más largo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos típicos son cloruro

de octiltrimetilamonio (OTAC), cloruro de dodeciltrimetilamonio (DTAC), cloruro de tetradeciltrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC), cloruro de cetilpiridinio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio (DSDMAC). Otros tensioactivos catiónicos de sales de tetraalquilamonio incluyen: cloruro de tetrapentilamonio, cloruro de tetrahexilamonio, cloruro de tetradecilamonio.

- 5 Como alternativa, también son útiles tensioactivos catiónicos del denominado tipo esterquat, que puede derivarse de dietanolmetilamina (DMA) y especialmente trietanolamina (TMA). Estos últimos siguen preferiblemente la fórmula general (III)



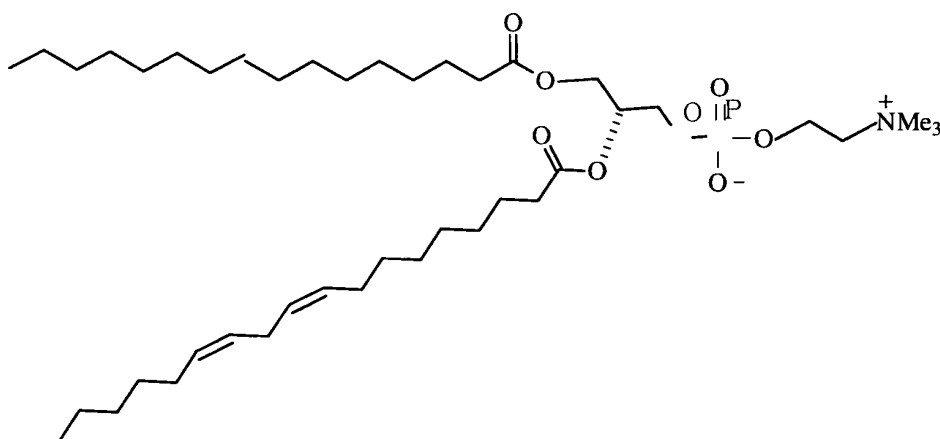
- 10 en la que R^7CO representa un radical acilo que tiene de 6 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, R^2 y R^3 significan independientemente hidrógeno o R^7CO , R^{10} significa un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$, m , n y p representan en total 0 o un número entero de 1 a 12, q representa números desde 1 hasta 12 y X significa halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo. Ejemplos típicos y preferidos son cloruro de dicocoilmetiletoximonio y cloruro de diestearilmetiletoximonio que se comercializan con la marca comercial Dehyquart L80 o AU56 respectivamente.
- 15 Con el fin de explicar que la actividad catalítica en la hidrogenación de FAME, catalizada por Rh/TPPTS en la fase acuosa discurre a través de un máximo usando tensioactivos catiónicos, se propuso un modelo simplificado de una micela esférica iónica de Hartley tal como se muestra en la siguiente figura:



- 20 El núcleo de la micela está compuesto por la cadena hidrófoba del tensioactivo catiónico donde se ubican la cola hidrófoba de FAME con las unidades de insaturación $\text{C}=\text{C}$. Rodeando al núcleo está la capa de Stern, en la que se ubican los grupos de cabeza cargados NMe_3^+ de DTAC que interaccionaron con los grupos SO_3^- del catalizador de Rh/TPPTS junto con el grupo polar del resto de éster hidrófilo de FAME, junto con los contraiones (Cl^- y Na^+ , representados como X) de la micela iónica. El átomo de rodio del catalizador de Rh/TPPTS está ubicado

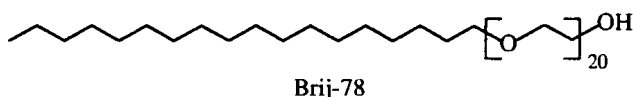
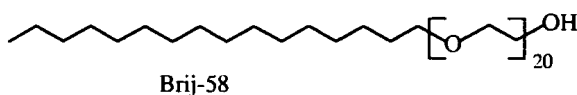
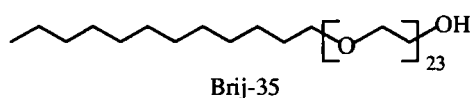
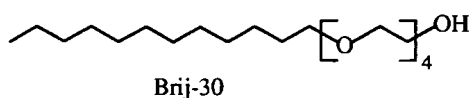
probablemente en el gradiente de polaridad entre la capa de Stern y el núcleo de la micela. Por tanto, la posición del rodio en la micela debe ser dependiente del valor de HLB del propio FAME y del tensioactivo añadido. Esta dependencia está en una relación crítica entre la longitud de la cadena hidrocarbonada insaturada de FAME y la longitud y naturaleza del tensioactivo convencional añadido para obtener una reactividad máxima. Se sabe bien [J. Mol. Catal. A: Chem. 231, p93f (2005); igual que la referencia anterior 101, p179f (1995); igual que la referencia anterior 189, p195f (2002)] que la adición de tensioactivos catiónicos a sistemas catalíticos de Rh/TPPTS acelera las velocidades de reacciones catalíticas debido a la atracción entre los iones del complejo de Rh/TPPTS cargado negativamente con el extremo catiónico cargado positivamente del tensioactivo, aumentando por tanto la concentración del catalizador en la micela.

- 10 Un ejemplo típico para un tensioactivo zwitteriónico adecuado es L- α -lecitina (L- α -fosfatidilcolina) que está presente en aceites vegetales [J. Sep. Sci. 27, p181f (2004)]:

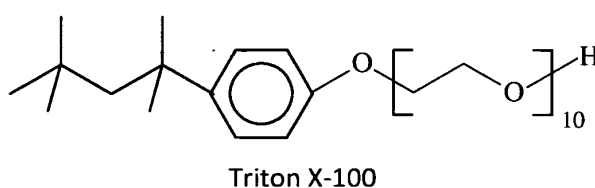


Por tanto, en la hidrogenación de ésteres alquílicos de aceites vegetales catalizada por Rh/TPPTS en sistemas de dos fases acuosa/orgánica, la catálisis micelar tiene lugar sin adición de ningún tensioactivo incluso con altas actividades catalíticas debido a que la lecitina tensioactiva es inherente en la mezcla del material de partida de FAME. Otros tensioactivos anfóteros adecuados entre otros son: propanosulfonato de 3-(N,N-dodecildimetilamonio), propanosulfonato de 3-(N,N-tetradecildimetilamonio), propanosulfonato de 3-(N,N-cetil-dimetilamonio), propanosulfonato de 3-(N,N-octadecildimetilamonio), N-óxido de N,N-dimetil-octil-amino y N-óxido de N,N-dimetil-decil-amino.

- 20 Ejemplos típicos de tensioactivos no iónicos adecuados de tipo Brij son entre otros los siguientes sistemas:

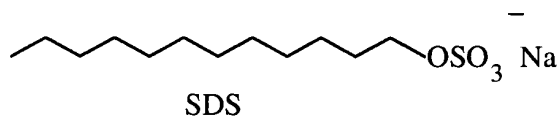


y de tipo Triton X tal como:



así como Triton X-114, Triton X-305 y Triton X-405.

Tensioactivos aniónicos adecuados como cocatalizadores en esta reacción de hidrogenación catalítica bifásica son entre otros: dodecilsulfato de sodio (SDS):



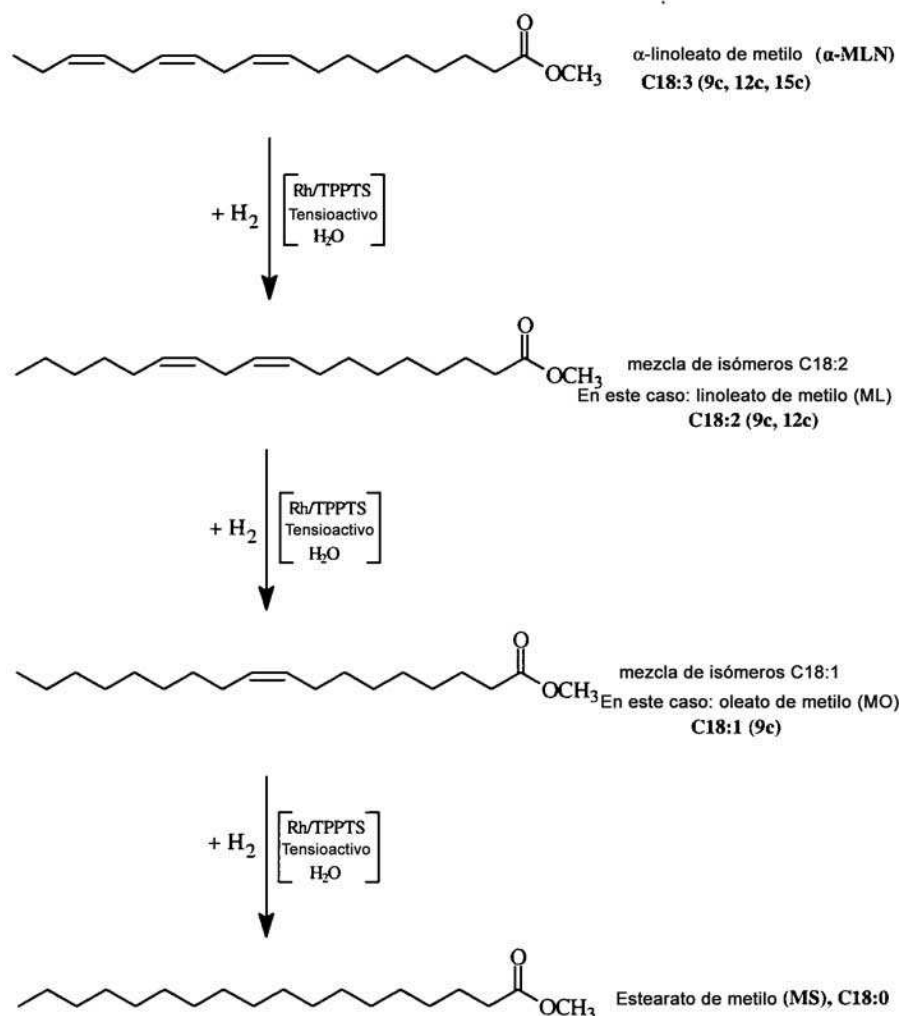
- 5 dodecilbenzonasulfonato (DBS), 1-heptanosulfonato de sodio, 1-octanosulfonato de sodio, 1-nonanosulfonato de sodio, 1-decanosulfonato de sodio y sales de alquilbencenosulfonato lineal (LABS).

Se resumen catalizadores de transferencia de fase adecuados también útiles como cocatalizadores según la presente invención en J.Am.Chem.Soc., 93, p195f, (1971) y el documento GB 1.227.144 A1. Por tanto, ambos documentos se incorporan como referencia. Ejemplos típicos son sales de tetraalquilamonio con grupos alquilo cortos, sales de benciltrialquilamonio, sales de tetraalquilfosfonio, sales de benciltrialquilfosfonio y sus mezclas. En realizaciones preferidas de la presente invención se usan tetra-n-butilamonio, tri-n-butilmetilamonio, benciltriethylamonio, tetra-n-butilfosfonio, tri-n-butilmetilfosfonio, benciltriethylfosfonio en forma de sus cloruros, bromuros o hidrogenosulfatos.

15 La razón molar entre el cocatalizador y el ligando es normalmente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:20 y preferiblemente de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:10.

Procedimiento de hidrogenación

El procedimiento según la presente invención sigue el esquema que se muestra a continuación:



En la primera etapa, se prepara el catalizador, por ejemplo disolviendo simplemente la sal del metal del grupo VIII (por ejemplo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y el ligando hidrófilo (por ejemplo la sal de sodio de TPPTS) en agua desmineralizada y desgasificada. El sistema de catalizador acuoso se mezcla con el glicérido o éster alquílico de ácidos grasos poliinsaturados para dar como resultado un sistema de dos fases formado por la disolución de catalizador acuosa y el glicérido o éster alquílico de ácidos grasos poliinsaturados. Habitualmente, el valor de pH se ajusta para que sea de aproximadamente 7 añadiendo un tampón. La razón entre el volumen de la fase acuosa y la orgánica es normalmente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 y preferiblemente de aproximadamente 1:1. Se ha encontrado que es ventajoso mantener la separación de fases añadiendo un disolvente orgánico inerte, por ejemplo dietil éter, pentano, hexano o tolueno normalmente en cantidades equivalentes al volumen del éster. La mezcla que comprende el éster o glicérido, el catalizador y opcionalmente el disolvente orgánico se transfiere a un autoclave con agitación purgado con argón y tras varios ciclos de presurización-despresurización con hidrógeno con el fin de eliminar todas las trazas de oxígeno. Entonces el reactor se calienta hasta de 50 a 120, preferiblemente de 70 a 80°C y se mantiene ahí durante un tiempo de reacción de 5 a 240, preferiblemente de 10 a 30 minutos. Durante este tiempo, la presión se eleva hasta de 5 a 100 bar. Una vez que se ha completado la reacción, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y se despresuriza. La fase orgánica superior que comprende el producto de hidrogenación se separa de la fase acuosa inferior y se somete a purificación, por ejemplo secado y/o destilación. La fase acuosa que contiene el catalizador se recircula.

Aplicación industrial

Tal como se explicó anteriormente, la presente invención es extremadamente útil para proporcionar glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos con un único doble enlace y los isómeros cis-C18:1 deseados mediante hidrogenación selectiva de los materiales de partida poliinsaturados respectivos incluso en altas cantidades.

Los glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos hidrogenados obtenidos según el procedimiento descrito anteriormente son útiles por ejemplo como biocombustible, como biolubricantes, como productos alimenticios grasos con un bajo contenido en isómeros trans, como componente cosmético o farmacéutico o como plastificante para PVC o polímeros sin cloro.

Ejemplos

Ejemplo 1a

Transesterificación de aceite de linaza

Se cargó un matraz de fondo redondo, de tres bocas, de 1000 ml, equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador con 279,0 g de aceite de linaza y una disolución de 182,8 g de metanol que contenía 2,79 g de NaOH. Se agitó la mezcla a 55°C durante 100 min. Se siguió el transcurso de la reacción mediante cromatografía en capa fina. Entonces se enfrió la mezcla de reacción y se agitó adicionalmente durante 8 h a temperatura ambiente. Después la separación de fases dio como resultado el aislamiento de los ésteres metílicos de aceite de linaza (MELO) y el glicerol. Se retiró la fase de glicerol (capa interior) y se mantuvo en un depósito separado. Se lavó la fase de MELO (capa superior) con agua destilada varias veces (pH= 7,0), se secó sobre Na_2SO_4 obteniendo 210 g de mezcla de MELO que se usó como material de partida en la reacción de hidrogenación sin ninguna purificación mediante destilación. Se determinó la composición de ésteres metílicos de aceite de linaza mediante cromatografía de gases; los detalles se muestran en la tabla A1:

Tabla A1

Composición del producto de partida (MELO) *	
Compuesto	Contenido [% en moles]
α -linolenato de metilo (α -MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c)	65,8
Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c)	13,3
Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c)	18,5
Estearato de metilo (MS), C18:0	2,4
*El producto de partida MELO contenía el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos.	

Ejemplo 1b

Procedimiento de hidrogenación típico de ésteres metílicos de aceite de linaza (MELO) catalizado mediante complejos de Rh/TPPTS solubles en agua en sistemas micelares de dos fases acuosa/orgánica (véase la tabla 4, entrada 4/13)

- 5 Se disolvieron 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 24,63 mg (0,04 mmol) de TPPTS, (razón molar de TPPTS/Rh = 4), 21,11 mg (0,08 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2) y 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4 en 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada y en el plazo de 1 min. de agitación se ajustó el valor de pH de la disolución a 7,0 usando NaOH acuoso al 5%. Esta disolución de catalizador acuosa, que tenía una concentración de rodio de sólo 34 ppm, con una disolución orgánica de 15,03 g (100,0 mmol de unidades C=C) de
- 10 mezcla de MELO disuelta en 18,8 ml de éter, que da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/3,5, se cargaron en un autoclave Autoclave Engineers (100 ml) que se evacuó previamente y se llenó con argón. En la mezcla de reacción, la razón molar de unidades C=C / Rh era de 10000. Tras varios ciclos de presurización-despresurización con hidrógeno para eliminar las últimas trazas de argón /
- 15 oxígeno del aire, se presurizó el autoclave y se calentó el contenido con agitación (velocidad de agitación = 850 rpm). A la temperatura de reacción de 80°C, la presión parcial de hidrógeno era de 10 MPa (100 bar) y el tiempo de reacción 10 min. Tras la reacción, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se purgó de hidrógeno y se retiró la mezcla de reacción. Se separó la fase orgánica superior de la fase acuosa inferior y se secó sobre sulfato de sodio. Se recirculó la fase acuosa que contenía el catalizador. Se analizó la fase orgánica que contenía los productos mediante cromatografía de gases. Los detalles se muestran en la tabla A2:

Tabla A2

Composición del producto de hidrogenación (H-MELO) *	
Compuesto	Contenido [% en moles]
mezcla C18:3	0,7
mezcla C18:2	24,5
mezcla C18:1	64,0
cis-C18:1 (total)	46,3
trans-C18:1 (total)	17,7
C18:0	10,8
* El producto de partida MELO contenía el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos	

La frecuencia de recambio (TOF) en esta reacción de hidrogenación era de 39056 h^{-1} . Se define TOF como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:3, C18:2 y C18:1 en la mezcla de MELO por moles de rodio por hora.

Ejemplo 2a

Transesterificación de aceite de girasol

- Se cargó un matraz de fondo redondo, de tres bocas, de 1000 ml, equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador con 322,0 g de aceite de girasol y una disolución de 203,0 g de metanol que contenía 3,22 g de NaOH. Se agitó la mezcla a 55°C durante 70 min. Se siguió el transcurso de la reacción mediante
- 30 cromatografía en capa fina. Entonces se enfrió la mezcla de reacción y se agitó adicionalmente durante 4,5 h a temperatura ambiente. Después la separación de fases dio como resultado el aislamiento de los ésteres metílicos de aceite de girasol (MESO) y el glicerol. Se retiró la fase de glicerol (capa inferior) y se mantuvo en un depósito separado. Se lavó la fase de MESO (capa superior) con agua destilada varias veces (pH= 7,0), se secó sobre Na_2SO_4 obteniendo 230 g de mezcla de MESO que se usó como material de partida en la reacción de hidrogenación
- 35 sin ninguna purificación mediante destilación. Se determinó la composición de ésteres metílicos de aceite de girasol mediante cromatografía de gases. Los detalles se muestran en la tabla B1:

Tabla B1

Composición del producto de partida (MESO) *	
Compuesto	Contenido [% en moles]
Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c)	68,8
Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c)	28,4
Estearato de metilo (MS), C18:0	2,8
* El producto de partida MESO contenía el 5,5% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos	

Ejemplo 2b

5 *Procedimiento de hidrogenación típico de ésteres metílicos de aceite de girasol (MESO) catalizado mediante complejos de Rh/TPPTS solubles en agua en sistemas de dos fases acuosa/orgánica (véase la tabla 5, entrada 5/21)*

10 Se disolvieron 1,32 mg (0,005 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 9,24 mg (0,015 mmol) de TPPTS, (razón molar de TPPTS/Rh = 3) en 15 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada en el plazo de un 1 min. de agitación. Esta disolución de catalizador acuosa, que tenía una concentración de rodio de sólo 34 ppm, con 15,15 g (75,0 mmol de unidades C=C) de mezcla de MESO [9,87 g de ML, 4,09 g de MO, 0,42 g de MS, 0,77 g de palmitato de metilo (MP)] que da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 1,5/1,6, se cargaron en un autoclave Autoclave Engineers (100 ml) que se evacuó previamente y se llenó con argón. En la mezcla de reacción, la razón molar de unidades C=C / Rh era de 15000. Tras varios ciclos de presurización-despresurización con hidrógeno para eliminar las últimas trazas de argón / oxígeno del aire, se presurizó el autoclave y se calentó el contenido con agitación (velocidad de agitación = 850 rpm). A la temperatura de reacción de 120°C, la presión parcial de hidrógeno era de 5 MPa (50 bar) y el tiempo de reacción 5 min. Tras la reacción, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se purgó de hidrógeno y se retiró la mezcla de reacción. Se separó la fase orgánica superior de la fase acuosa inferior y se secó sobre sulfato de sodio. Se recirculó la fase acuosa que contenía el catalizador. Se analizó la fase orgánica que contenía los productos mediante cromatografía de gases. Los detalles se muestran en la tabla B2:

Tabla B2

Composición del producto de hidrogenación (H-MESO) *	
Compuesto	Contenido [% en moles]
mezcla de isómeros C18:2	6,0
mezcla de isómeros C18:1	68,3
cis-C18:1 (total)	35,8
trans-C18:1 (total)	32,5
C18:0	25,7
*El producto de hidrogenación H-MESO (15,24 g) contenía: 0,86 g de C18:2, 9,87 g de C18:1 (5,172 g de cis-C18:1 y 4,698 g de trans-C18:1), 3,74 g de MS y 0,77 g de MP	

La frecuencia de recambio (TOF) en esta reacción de hidrogenación era de 117286 h^{-1} . Se define TOF como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:2 y C18:1 en la mezcla de MESO por moles de rodio por hora.

Ejemplo 3*Influencia del valor de pH*

Se realizaron los siguientes ejemplos de hidrogenación según las instrucciones generales tal como se proporcionan en los ejemplos 1b y 2b, sin embargo, a valores de pH cambiantes. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

• T=70°C

• P_{H₂}=10 bar

• t = 2 h

• 2,63 mg (0,01 mmol) de RhCl₃·3H₂O, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3), 15,83 mg (0,06 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2)

• 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500)

• 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada

• [Rh]=34 ppm.

La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1. Velocidad de agitación = 770 rpm. Los detalles se muestran en la tabla 1:

Tabla 1

Hidrogenación bifásica micelar de MELO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS a diversos valores de pH										
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	pH	% en moles de C18:3 (total)	C18:2 (total)	% en moles de C18:1 (total)	% en moles de cis-C18:1 (total)	% en moles de trans-C18:1 (total)	% en moles de MS	TOF ^b h ⁻¹
-	MELO 1 ^c	-	-	56,8 ^d	16,7 ^e	22,5 ^f	22,5	-	4,0	-
1/1	MELO 1 ^c	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	4,1 ^g	2,5	28,8	57,7	46,6	11,1	11,0	136
1/2	MELO 1 ^c	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	7,0 ^h	0,9	12,8	73,5	42,5	31,0	12,8	151
1/3	MELO 1 ^c	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	10,5 ⁱ	5,1	34,3	53,4	43,8	9,6	7,2	130

^b Definido como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:3, C18:2 y C18:1 en la mezcla de MELO por moles de rodio por hora.

^c El material de partida de la mezcla de MELO 1(α-MLN, ML, MO, MS) contenía el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos.

^d α-linolenato de metilo (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c); ^e Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c)

^f Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c).

^g Sin tampón.

^h 163,3 mg (1,2 mmol) de KH₂PO₄, el pH se ajustó con NaOH acuoso al 5%.

ⁱ el pH se ajustó con NaOH acuoso al 5%, sin KH₂PO₄.

Ejemplo 4

Influencia de disolventes orgánicos

Se realizaron los siguientes ejemplos de hidrogenación según las instrucciones generales tal como se proporcionan en los ejemplos 1b y 2b usando, sin embargo, diferentes disolventes. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

5

- T = 70-80°C
- P_{H_2} = 10 bar
- 2,63 mg (0,01 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$
- 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada

10

- [Rh] = 34 ppm.
- Razón molar de C=C /Rh = 500 – 1000

La adición de una disolución de FAME o MELO 1 disuelta en 10 ml de disolvente orgánico da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1. Velocidad de agitación = 770 rpm; excepto en las entradas 2/4 y 2/5 una velocidad de 850 rpm. Los detalles se muestran en la tabla 2:

Tabla 2

Hidrogenación bifásica micelar de ésteres grasos catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS en presencia de diversos disolventes orgánicos											
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	Disolvente	T °C	% en moles de C18:3 (total)	% en moles de C18:2 (total)	% en moles de C18:1 (total)	% en moles de cis-C18:1 (total)	% en moles de trans-C18:1 (total)	% en moles de MS	TOF ^b h ⁻¹
-	FAME	-	-	-	83,0 ^c	17,0 ^d	-	-	-	-	-
2/1 ^e	FAME	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	Pentano	80	2,6	25,8	56,5	40,5	16,0	15,1	804
2/2 ^e	FAME	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	Hexano	80	3,9	30,5	51,2	37,5	13,7	14,4	791
2/3 ^e	FAME	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	Tolueno	80	14,5	47,9	29,8	23,2	6,6	7,8	685
-	MELO 1 ^f	-	-	-	56,8 ^c	16,7 ^d	22,5 ^g	22,5 ^g	-	4,0	-
2/4 ^h	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	Pentano	70	41,2	21,3	33,2	31,4	1,8	4,3	932
2/5 ^h	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O/TPPTS	Éter	70	1,2	22,0	67,2	54,2	13,0	9,6	3336
^b Definido como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:3, C18:2 y C18:1 en la mezcla de FAME o MELO por moles de rodio por hora. ^c α-linolenato de metilo (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c). ^d Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c). ^e Razón molar de TPPTS/Rh = 3; razón molar de DTAC/TPPTS = 3; t=30 min. Sin tampón (pH= 4,5 - 5,1) ^f El material de partida de la mezcla de MELO (α-MLN, ML, MO, MS) contenía el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos. ^g Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c). ^h Razón molar de TPPTS/Rh = 4; razón molar de DTAC/TPPTS = 2; t=10 min. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH ₂ PO ₄ , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%.											

Ejemplo 4

Influencia de la razón molar de C=C/Rh

- 5 Se realizaron siguientes ejemplos de hidrogenación según las instrucciones generales tal como se proporcionan en los ejemplos 1b y 2b, usando sin embargo diferentes razones molares de C=C/Rh. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

- T = 70°C
- P_{H2}=10 bar

• t = 2h

• 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de P/Rh = 3), 15,83 mg (0,06 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2)

• 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada

5 • [Rh] = 34 ppm

• 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4

• pH = 7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%

La adición de una disolución de mezcla de MELO disuelta en 10 ml de hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1 - 3/1,2. Velocidad de agitación = 770 rpm. Los detalles se muestran en la tabla 3:

10

Tabla 3

Hidrogenación bifásica micelar de MELO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS a razones molares de C=C/Rh bajas										
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	<u>C=C</u> Rh	% en moles de C18:3 (total)	% en moles de C18:2 (total)	% en moles de C18:1 (total)	% en moles de cis-C18:1 (total)	% en moles de trans-C18:1 (total)	% en moles de MS	<u>TOF</u> ^b h ⁻¹
-	MELO 1 ^c	-	-	56,8 ^d	16,7 ^e	22,5 ^f	22,5 ^f	-	4,0	-
3/1	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	50	2,9	8,0	52,2	33,1	19,1	36,9	16
3/2	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	100	0,2	3,8	58,9	30,2	28,7	37,1	35
3/3	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	300	0,5	8,3	73,7	40,9	32,8	17,5	98
3/4	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	500	0,9	12,8	73,5	42,5	31,0	12,8	150
3/5	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	700	2,2	27,7	62,2	53,9	8,3	7,9	189
3/6	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	1000	5,3	35,7	53,2	43,9	9,3	5,8	254
3/7	MELO 1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS	1500	28,1	30,4	36,7	33,4	3,3	4,8	205
^b Definido como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:3, C18:2 y C18:1 en la mezcla de MELO por moles de rodio por hora. ^c El material de partida de la mezcla de MELO 1 (α -MLN, ML, MO, MS) contenía el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos. ^d α -linolenato de metilo (α -MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c). ^e Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c). ^f Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c).										

Ejemplo 5

Variación de otros parámetros

Se realizaron los siguientes ejemplos de hidrogenación según las instrucciones generales tal como se proporcionan en los ejemplos 1b y 2b, usando sin embargo diferentes razones molares de C=C/Rh, presiones y temperaturas. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

• $t = 10$ min.

• 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 24,63 mg (0,04 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 4), 21,11 mg (0,08 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2)

• 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada

• $[\text{Rh}] = 34$ ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4

• pH = 7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%

La adición de una disolución de mezcla de MELO disuelta en 10 ml de éter da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1 - 3/2,6; excepto en la entrada 4/13, un sistema de dos fases que consiste en 30 ml de disolvente acuoso con una disolución de 15,03 g (100,0 mmol de C=C) de MELO disuelto en 18,8 ml de éter (fase acuosa/orgánica = 3/3,5). Velocidad de agitación = 850 rpm. Los detalles se muestran en la tabla 4:

Tabla 4

Hidrogenación bifásica micelar de MELO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS a diferentes presiones de H ₂ parciales, temperaturas y razones molares de C=C/Rh superiores												
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	C=C Rh	T °C	p _{H2} bar	t min.	% en moles de C18:2 (total)	% en moles de C18:1 (total)	% en moles de cis-C18:1 (total)	% en moles de trans-C18:1 (total)	% en moles de MS	TOF ⁰ h ⁻¹
-	MELO 1 ^c	-	-	-	-	56,8 ^d	16,7 ^e	22,5 ^f	22,5 ^f	-	4,0	-
4/ 1	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	1000	70	10	1,2	22,0	67,2	54,2	13,0	9,6	3336
4/ 2	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	1000	70	50	0,5	6,8	65,2	43,1	22,1	27,5	3976
4/ 3	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	1000	70	70	0,3	5,0	58,9	39,3	19,6	35,8	4097
4/ 4	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	2000	70	70	0,6	5,9	65,0	42,9	22,1	28,5	8054
4/ 5	MELO 1	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	70	1,9	9,9	65,3	47,8	17,5	22,9	11125
-	MELO 2 ^c	-	-	-	-	63,9 ^d	16,5 ^e	17,4 ^f	17,4 ^f	-	2,2	-
4/ 6	MELO 2	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	70	37,0	22,4	32,3	29,1	3,2	8,3	4863
4/ 7 ^g	MELO 2	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	70	40,4	17,0	31,9	28,3	3,6	10,7	4256
-	MELO 3 ^c	-	-	-	-	65,8 ^d	13,3 ^e	18,5 ^f	18,5 ^f	-	2,4	-

(continuación)

Hidrogenación bifásica micelar de MELO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS a diferentes presiones de H ₂ parciales, temperaturas y razones molares de C=C/Rh superiores												
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	C=C Rh	T °C	P _{H₂} bar	t min.	% en moles de C18:2 <u>(total)</u>	% en moles de C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de cis-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de trans-C18:1 <u>1 (total)</u>	% en moles de MS	TOF ^b h ⁻¹
4/ 8	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	10	39,2	24,3	32,3	29,8	2,5	4,2	4783
4/ 9	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	40	2,0	26,5	62,2	47,3	14,9	9,3	11495
4/ 10	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	70	0,8	10,1	67,0	39,8	27,2	22,1	12274
4/ 11	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	3000	70	100	0,6	10,6	63,9	35,9	28,0	24,9	12214
4/ 12	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	10000	70	100	20,4	32,0	42,0	36,7	5,3	5,6	27234
4/ 13	MELO 3	RhCl ₃ ·3H ₂ O /TPPTS	10000	80	100	0,7	24,5	64,0	46,3	17,7	10,8	39056
^b Definido como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:3, C18:2 y C18:1 en la mezcla de MELO por moles de rodio por hora.												
^c El material de partida de la mezcla de MELO (α-MLN, ML, MO, MS) contenía el 3,4 - 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró en los experimentos.												
^d α-linolenato de metilo (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).												
^e Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c).												
^f Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c).												
^g Sin tampón (pH=4,5).												

Ejemplo 6*Ausencia de disolventes y tensioactivos catiónicos*

Se realizaron los siguientes ejemplos de hidrogenación según las instrucciones generales tal como se proporcionan en los ejemplos 1b y 2b, sin embargo en ausencia de disolventes orgánicos y tensioactivos catiónicos. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

- 5
- 1,32 mg (0,005 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; excepto las entradas 5/1-5/4, 5/9, 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 9,24 mg (0,015 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3); excepto las entradas 5/1, 5/3, 5/4, 24,63 mg (0,04 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 4); excepto la entrada 5/2, 30,79 mg (0,05 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 5);

- 10
- 15 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada,
 - pH= 4,3; excepto las entradas 5/1-5/4, 5/8, 5/9, 30 ml de agua, pH=4,5;
 - [Rh] = 34 ppm; excepto la entrada 5/8, [Rh] = 17 ppm.

- 15
- La adición de la mezcla de MESO da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 15/22 - 15/2,2. Por ejemplo en la entrada 5/12: 15 ml de disolvente acuoso que contiene el catalizador y 19,947 g = 22,0 ml (100,0 mmol de C=C) de mezcla de MESO da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 15/22. Para las entradas 5/1-5/6: se añadieron 18,8-6,2 ml de éter. Velocidad de agitación = 850 rpm. Los detalles se muestran en la tabla 5:

Tabla 5

Hidrogenación bifásica de MESO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS en ausencia de disolventes orgánicos y tensioactivos catiónicos												
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	C=C Rh	T °C	P _{H2} bar	t min.	% en moles de C18:2 <u>(total)</u>	% en moles de C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de cis-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de trans-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de <u>MS</u>	TOF ^b h ⁻¹
-	MESO 1 ^c	-	-	-	-	-	69,2 ^d	27,8 ^e	27,8 ^e	-	3,0	-
5/ 1 ^{f,g}	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	1000	70	70	10	43,2	39,3	35,4	3,9	17,5	1558
5/ 2 ^g	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	1000	100	70	10	40,4	44,6	38,0	6,6	15,0	1727
5/ 3 ^g	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	1000	110	50	10	11,6	65,1	45,2	19,9	23,3	3456
5/ 4 ^g	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	10000	110	50	10	56,8	36,7	33,5	3,2	6,5	7435
5/ 5	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	10000	120	50	10	9,6	63,9	31,7	32,2	26,5	35733
5/ 6	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	20000	120	50	10	46,6	44,9	34,0	10,9	8,5	13531
5/ 7	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	10000	120	50	10	10,8	67,0	35,9	31,1	22,2	35040
5/ 8	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	20000	120	50	10	44,0	49,3	37,1	12,2	6,7	30216
5/ 9	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	20000	130	50	10	59,4	36,2	30,0	6,2	4,4	11681

(continuación)

Hidrogenación bifásica de MESO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS en ausencia de disolventes orgánicos y tensioactivos catiónicos												
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	C=C Rh	T °C	P _{H2} bar	t min.	% en moles de C18:2 <u>(total)</u>	% en moles de C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de cis-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de trans-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de <u>MS</u>	TOF ^p h ⁻¹
5/ 10	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	15000	120	50	10	16,3	64,5	35,8	28,7	19,2	47609
5/ 11	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	20000	120	50	10	25,2	61,9	34,8	27,1	12,9	52845
5/ 12	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	20000	120	50	5	38,6	52,1	36,0	16,1	9,3	73303
5/ 13	MESO 1	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	17500	120	50	5	33,8	54,9	36,0	18,9	11,3	74280
-	MESO 2 ^c	-	-	-	-	-	68,8 ^d	28,4 ^e	28,4 ^e	-	2,8	-
5/ 14	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	5000	120	50	5	0,2	34,1	15,4	18,7	65,7	42518
5/ 15	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	12000	120	50	5	3,1	58,0	26,1	31,9	38,9	97995
5/ 16 ^g	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	12000	120	50	5	14,7	62,7	35,2	27,5	22,6	81243
5/ 17 ^h	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	12000	120	50	5	23,6	58,4	34,2	24,2	18,0	68396
5/ 18	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	12000	110	50	5	15,3	62,3	31,5	30,8	22,4	80463

(continuación)

Hidrogenación bifásica de MESO catalizada mediante complejos de Rh/TPPTS en ausencia de disolventes orgánicos y tensioactivos catiónicos												
Entrada	Éster	Precursor de catalizador	C=C Rh	T °C	P _{H2} bar	t min.	% en moles de C18:2 <u>(total)</u>	% en moles de C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de cis-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de trans-C18:1 <u>(total)</u>	% en moles de <u>MS</u>	TOF ^b h ⁻¹
5/ 19	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	12000	130	50	5	11,0	60,2	26,3	33,9	28,8	86540
5/ 20	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	17500	120	50	5	20,0	64,7	40,0	24,7	15,3	107174
5/ 21	MESO 2	RhCl ₃ ·H ₂ O /TPPTS	15000	120	50	5	6,0	68,3	35,8	32,5	25,7	117286
^b Definido como moles de unidades C=C hidrogenadas de isómeros C18:2 y C18:1 en la mezcla de MESO por moles de rodio por hora.												
^c El material de partida de la mezcla de MESO contenía el 4,6-5,5% de palmitato de metilo que se ignoró en los experimentos												
^d Linoleato de metilo (ML), C18:2 (9c, 12c).												
^e Oleato de metilo (MO), C18:1 (9c).												
^f Razón molar de DTAC/TPPTS = 2.												
^g 163,3 mg (1,2 mmol) de KH ₂ PO ₄ , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%; excepto la entrada 5/16, 81,7 mg (0,60 mmol) de KH ₂ PO ₄ , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%.												
^h pH = 10,4 ajustado con una solución de NaOH acuoso al 5%, sin KH ₂ PO ₄ .												

Estas actividades catalíticas extremadamente altas ($\text{TOF} \approx 120000 \text{ h}^{-1}$) logradas mediante catalizadores de Rh/TPPTS en sistemas de dos fases acuosa/orgánica sin ninguna adición de tensioactivo externo podrían racionalizarse si se considera que en la mezcla bruta de material de partida renovable de ésteres alquílicos grasos está presente lecitina que actúa como tensioactivo inherente y la catálisis micelar está operativa.

5 Explicaciones de las figuras

Figura 1

Efecto del tiempo de reacción sobre la hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS

(x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 50°C; PH_2 = 10 bar; 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 24,63 mg (0,04 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 4), 31,66 mg (0,12 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 3), 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 que consiste en el 56,8% de α -MLN, el 16,7% de ML, el 22,5% de MO, el 4,0% de MS (razón molar de C=C/Rh = 500); MELO 1 contenía además el 4,8% de palmitato de metilo (MP) que se ignoró; 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada, [Rh] = 34 ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4 , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. La adición de una disolución de mezcla de MELO disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1; velocidad de agitación = 770 rpm. Esta figura muestra que a tiempos de reacción más largos de 100 minutos se produce la reacción de eliminación de β -hidruro inversa conduciendo a la isomerización del material de partida olefínico y ya no más a reacción de hidrogenación.

Figura 2

Efecto de la temperatura sobre la hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS

(x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: véase la figura 1, t = 2 h.

Esta figura muestra que a $T > 100^\circ\text{C}$ se produce la reacción de eliminación de β -hidruro inversa conduciendo a la isomerización del material de partida olefínico y ya no más a reacción de hidrogenación.

25 Figura 3

Efecto de la razón molar de TPPTS/Rh sobre la hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS

(x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 70°C; P = 10 bar; t = 2 h; 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, razón molar de DTAC/TPPTS = 3, 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500); 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada, [Rh] = 34 ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4 , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1; velocidad de agitación = 770 rpm.

Figura 4

Efecto de la adición de diferentes tensioactivos catiónicos sobre la hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS

(x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 70°C; P = 10 bar; t = 2 h; 2,63 mg (0,01 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3), (0,09 mmol) tensioactivo (razón molar de tensioactivo/TPPTS = 3), 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500); 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada, [Rh] = 34 ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH_2PO_4 , pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1; velocidad de agitación = 770 rpm.

Figura 5

Hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS a diferentes razones molares de DTAC/TPPTS

- 5 (x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 70°C; P = 10 bar; t = 2 h; 2,63 mg (0,01 mmol) de RhCl₃·3H₂O, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3), 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500); 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada, [Rh] = 34 ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH₂PO₄, pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1; velocidad de agitación = 770 rpm.

Figura 6

- 10 *Efecto de la adición de DTAC y mezclas de DTAC con diversos tensioactivos no iónicos y aniónicos sobre la hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS*

- 15 (x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 70°C; P = 10 bar; t = 2 h; 2,63 mg (0,01 mmol) de RhCl₃·3H₂O, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3), 15,83 mg (0,06 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2), 0,006 mmol de tensioactivos no iónicos y aniónicos (razón molar de DTAC/tensioactivos no iónicos y aniónicos = 10), 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500); 30 ml de agua desmineralizada destilada desgasificada, [Rh] = 34 ppm. 163,3 mg (1,2 mmol) de KH₂PO₄, pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en 10 ml de n-hexano da como resultado un sistema de dos fases con una razón en volumen de fase acuosa/orgánica = 3/1,1; velocidad de agitación = 770 rpm.

Figura 7

- 20 *Hidrogenación bifásica micelar de MELO usando catalizadores de Rh/TPPTS a diferentes razones en volumen del disolvente acuoso con respecto al orgánico*

- 25 (x) % de C18:3 (total); (■) % de C18:2 (total); (□) % de C18:1 (total); (◆) % de C18:0. Condiciones de reacción: T = 70°C; P = 10 bar; t = 2 h; 2,63 mg (0,01 mmol) de RhCl₃·3H₂O, 18,47 mg (0,03 mmol) de TPPTS (razón molar de TPPTS/Rh = 3), 15,83 mg (0,06 mmol) de DTAC (razón molar de DTAC/TPPTS = 2), 163,3 mg (1,2 mmol) de KH₂PO₄, pH=7,0 ajustado con NaOH acuoso al 5%. 802,7 mg (5,0 mmol de C=C) de mezcla de MELO 1 (razón molar de C=C/Rh = 500). La adición de una disolución de mezcla de MELO 1 disuelta en n-hexano da como resultado un sistema de dos fases. H₂O y n-hexano: 40 ml en total. Velocidad de agitación = 770 rpm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de glicéridos o ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de C18:1 de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80% en moles mediante hidrogenación parcial de ésteres de ácidos grasos insaturados que tienen un contenido total de (C18:2+C18:3) de al menos el 65% en moles, calculado sobre la cantidad total de restos C18 en el éster, caracterizado porque la hidrogenación se realiza en un sistema de dos fases acuosa/orgánica en presencia de un catalizador soluble en agua que consiste en un metal del grupo VIII y un ligando hidrófilo de trifenilfosfina trisulfonada (TPPTS).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados usados como material de partida para la hidrogenación siguen la fórmula general (I),

$$R^1CO-OR^2 \text{ (I)}$$
 en la que R^1CO representa un radical acilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces mientras que R^2 significa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque dichos ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados usados como material de partida para la hidrogenación comprenden al menos el 60% en moles de residuos C18.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se someten a hidrogenación ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos de linaza, soja o girasol.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho metal del grupo VIII de dicho catalizador homogéneo se selecciona del grupo que consiste en rodio, rutenio, paladio, cobalto, platino, níquel, iridio, hierro y sus mezclas.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la razón molar entre el metal del grupo VIII y el ligando hidrófilo es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:6.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el contenido del metal del grupo VIII en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 ppm.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la razón molar de C=C/metal del grupo VIII es de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la hidrogenación tiene lugar en presencia de un cocatalizador, seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos, no iónicos y aniónicos, líquidos iónicos o catalizadores de transferencia de fase.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho cocatalizador es una sal de tetraalquilamonio o un esterquat o lecitina que es inherente a la mezcla bruta de material de partida renovable de glicérido y ésteres de ácidos grasos insaturados.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho tensioactivo catiónico es cloruro de octiltrimetilamonio (OTAC), cloruro de dodeciltrimetilamonio (DTAC), cloruro de tetradeciltrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC), cloruro de cetilpiridinio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, metosulfato de dicocoilmetiletoximonio o metosulfato de diestearoilmetiletoximonio.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la razón molar entre el cocatalizador y el ligando es de aproximadamente 1:2 a 1:20.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la hidrogenación tiene lugar en un sistema de dos fases acuosa/orgánica, formado por la disolución de catalizador acuosa y el glicérido o éster alquílico de ácidos grasos poliinsaturados.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la razón entre el volumen de la fase acuosa y de la orgánica es de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 1:5.
15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 y/o 14, caracterizado porque el valor de pH de la fase acuosa se ajusta a aproximadamente 7.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque se añade un disolvente orgánico a la fase orgánica.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en dietil éter, pentano, hexano, tolueno y sus mezclas.
- 5 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la hidrogenación se realiza a una temperatura de 50 a 120°C.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la hidrogenación se realiza a una presión de 5 a 100 bar.
- 10 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la hidrogenación se realiza a lo largo de un tiempo de reacción de 5 a 240 minutos.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque una vez que ha finalizado la hidrogenación se separan las fases, se purifica la fase orgánica que comprende el producto de hidrogenación y se recircula la fase acuosa que comprende el catalizador.

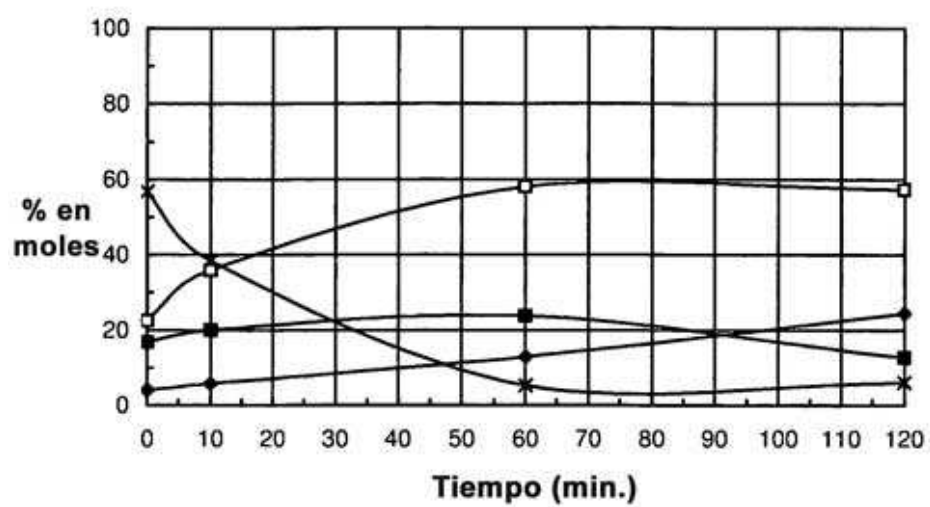


Figura 1

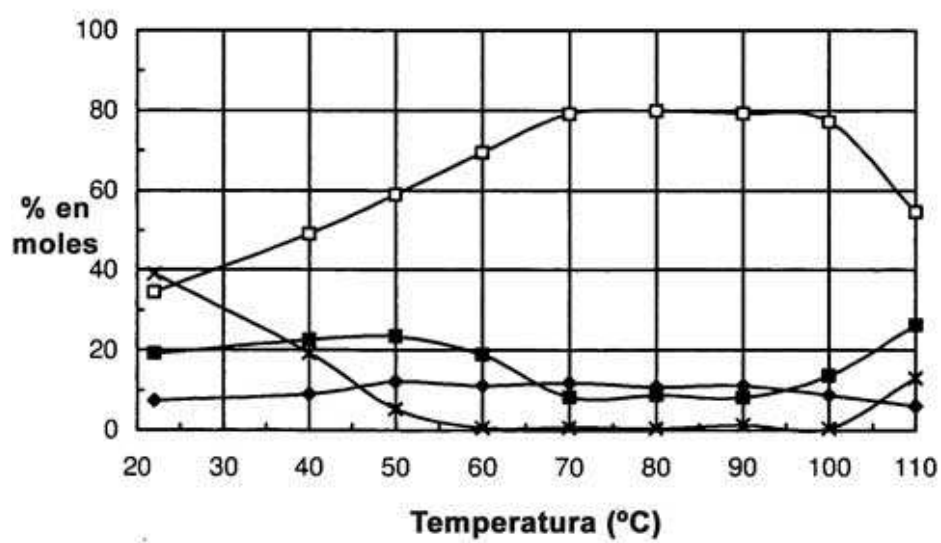


Figura 2

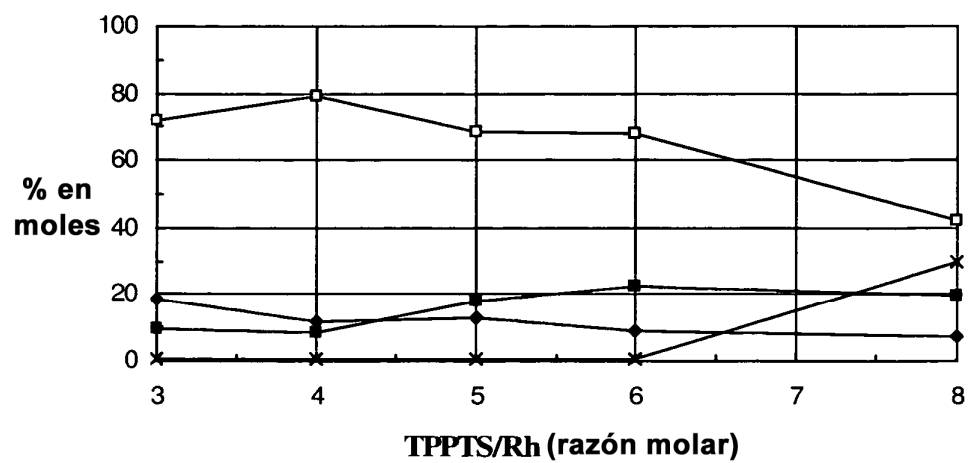


Figura 3

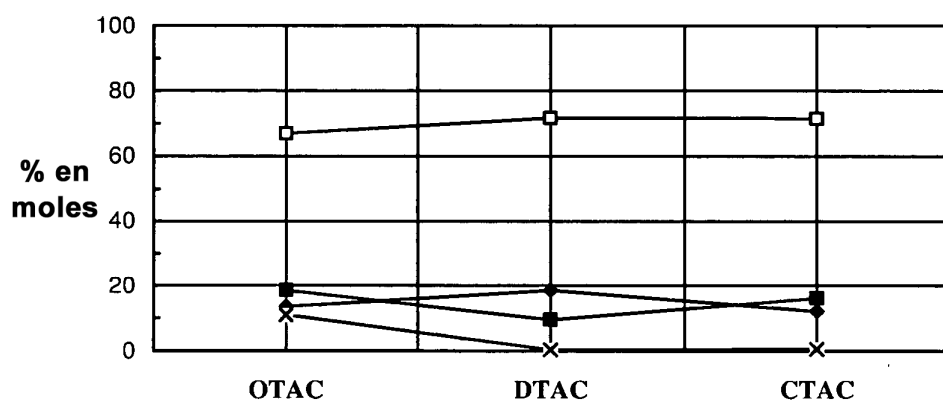


Figura 4

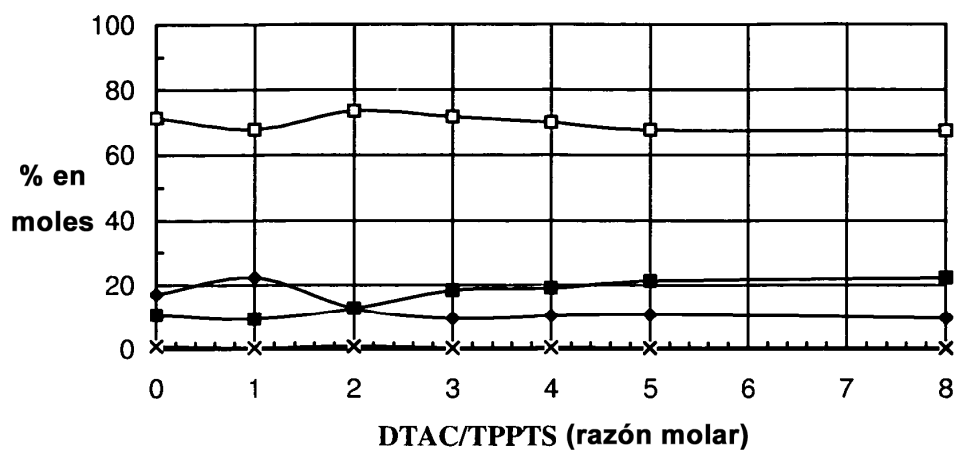


Figura 5

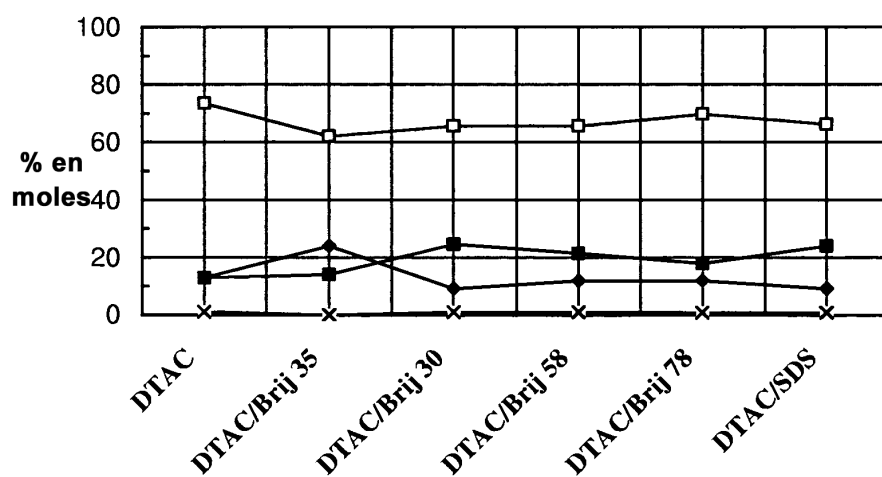


Figura 6

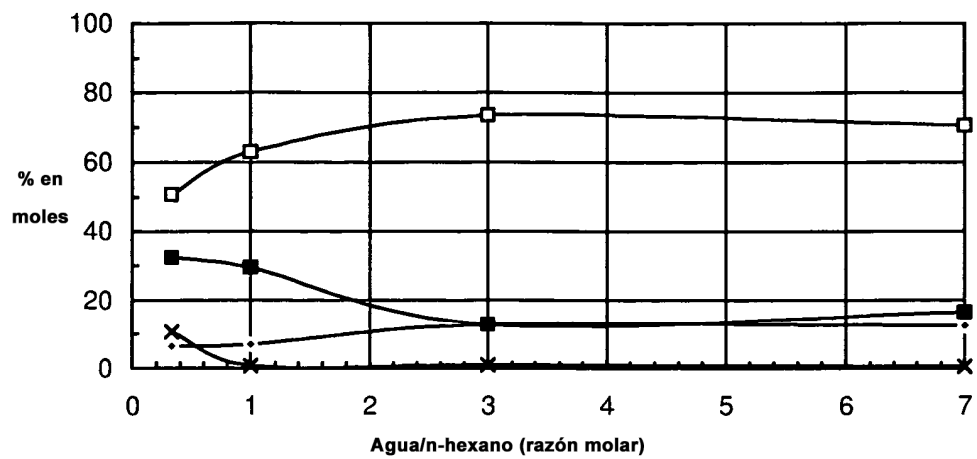


Figura 7