

b16096472

i 19943213

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Facultad de Ciencias - Cátedra de Química Técnica

x/a82

T E S I S

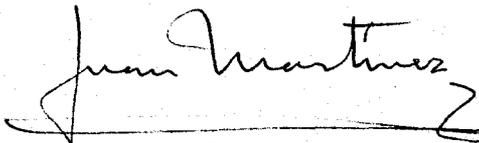
TRANSFORMACION DE GRASAS A PRESION

por

Rafael Establier Torregrosa

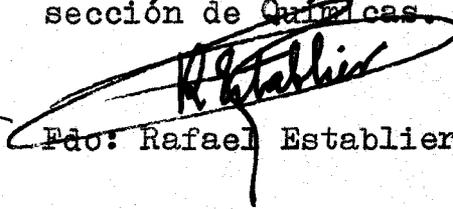
Memoria presentada para aspirar al grado
de Doctor en Ciencias, Sección Químicas

Esta TESIS ha sido leida y
revisada en Julio de 1.958



Fdo: Juan M. Martinez More-
no, Catedratico de Química
Técnica de la Facultad de
Ciencias de la Universidad
de Sevilla

Memoria presentada para aspirar
al grado de Doctor en Ciencias,
sección de Químicas.



Fdo: Rafael Establier Torregrosa

Deseamos hacer constar nuestra gratitud al Profesor Dr. Don Juan Martinez Moreno, Catedratico de Química Técnica de la Universidad de Sevilla, que ha dirigido estas investigaciones y de quien hemos recibido en todo momento los consejos y enseñanzas necesarios para la realización de estos trabajos. Al Profesor Giulio Natta, director del Istituto de Chimica Industriale del politecnico de Milán, que nos acogió amablemente en su Instituto para aprender las técnicas de las altas presiones. Asimismo agradecemos al Dr. Don Antonio Vázquez Roncero las sugerencias dadas, que han contribuido a la mejor realización de estos trabajos.

Agradecemos igualmente a la Fundación Juan March la concesión de una Beca para estudios en España, generoso apoyo que nos ha permitido la continuación de nuestras investigaciones y al Instituto de la Grasa y sus Derivados del Consejo Superior de Investigaciones Cientificas el habernos permitido realizar parte de estas investigaciones en sus laboratorios.

INDICE DE MATERIAS

=====

	<u>Página</u>
I.- INTRODUCCION	I
II.- OBTENCION DE ALCOHOLES NO SATURADOS A ALTA PRESION.	1
A.- Estudio Bibliográfico	1
B.- Parte Experimental	13
1.- Generalidades	13
a).- Descripción y manejo de aparatos	14
b).- Preparación de los catalizadores	17
c).- Métodos analíticos	19
2.- Ensayos de hidrogenación	20
a).- Materias primas	20
b).- Descripción de la técnica experimen- tal	21
c).- Ensayos con ácido oleico	24
d).- Ensayos con aceite de orujo y ácidos grasos de orujo y oliva	27
e).- Ensayos con ácidos grasos de algodón.- Separación de la mezcla de alcoholes..	30
f).- Ensayos con ácidos grasos de soja	40
g).- Ensayos con ác. grasos de linaza	45
h).- Ensayos con ácidos grasos isomeriza- dos	49
C.- Discusión de los Resultados	53
III.- INFLUENCIA DE LA PRESION EN LAS REACCIONES DE ISOMERIZACION	61

INTRODUCCION

=====

La orientación de un plan eficiente de investigaciones es algo que requiere tiempo y madurez científica, más aún cuando se trata de técnicas como la de las altas presiones que han sido y son objeto de extensa experimentación en otros países, agotando los temas más fáciles de concebir, y que, en cambio, en el nuestro carecen casi totalmente de historia, y aún en la actualidad, si se exceptúa la interesante labor de la Empresa Nacional Calvo Sotelo, en su mayoría no publicada.

Nos ha parecido, en consecuencia, que sería útil comenzar nuestra labor en España experimentando sobre ciertas cuestiones que, si son conocidas en sus aspectos generales, presentan facetas nuevas cuando se aplican a problemas concretos de interés en nuestro país. Tal es el caso de los dos procesos a los que dedicamos nuestra atención en este trabajo: la obtención de alcoholes alifáticos no saturados por hidrogenación catalítica a presión, a partir de aceites o ácidos grasos y la isomerización de los aceites o ácidos grasos para obtener productos con sistemas de dobles enlaces conjugados.

La fabricación de alcoholes grasos no saturados a presión es conocida desde hace largo tiempo en Alemania y Estados Unidos y se aplica industrialmente para la obtención de productos intermedios de la industria de detergentes. El procedimiento a presión compite todavía con los métodos basados en la reducción por sodio y alcohol. Recientemente en Francia y en Italia se han montado instalaciones para la reducción a alta presión.

El problema de la obtención de alcoholes grasos en España presenta, como dijimos, facetas características propias, debidas

a la naturaleza de las materias primas aquí disponibles. En los países a que hemos aludido antes, las grasas ricas en ácidos saturados son las más abundantes y fáciles de conseguir. Especial importancia adquieren para esta finalidad las grasas vegetales que contienen ácidos láurico y mirístico, ya que los alcoholes correspondientes son la base común para la fabricación de alquil-sulfatos de buenas propiedades detergentes. Desgraciadamente en España, escasean este tipo de grasas (aceites de palma, palmiste, copra etc.) propias de climas tropicales. En cambio son abundantes las ricas en ácido oleico, concretamente el aceite de orujo, que, por circunstancias de nuestra industria y comercio interiores se produce aquí en gran proporción y con acidez muy alta, que lo imposibilita para la refinación ordinaria, siendo por otra parte difícil económicamente su revalorización mediante procesos de reesterificación análogos a los empleados en Italia. El aceite de orujo de alta acidez encuentra su principal aplicación en el desdoblamiento y posteriormente en jabonería. La posibilidad de obtener de él alcoholes grasos, supone una fuerte revalorización y es sumamente deseable, desde el punto de vista de nuestra economía, ya que, a igualdad de materia prima, el poder de lavado conseguido mediante la transformación en detergentes es muchas veces superior al que presenta la cantidad equivalente de jabón.

El inconveniente principal con que se tropieza, estriba en el hecho de que la hidrogenación total a presión lleva consigo la saturación del doble enlace, obteniéndose entonces como producto fundamental el alcohol estearílico de 18 átomos de carbono, que por su gran longitud de cadena es muy inferior al alcohol láurico o al mirístico para la obtención de alquil-sulfatos

detergentes. El estearil sulfato sódico sólo es buen detergente, en efecto, a temperaturas elevadas.

En cambio, el alcohol oleílico, resultado de la reducción cuando no se satura el doble enlace, es una excelente base para la obtención de detergentes, por ser sus propiedades análogas a las del alcohol láurico. Este alcohol se obtiene como producto fundamental cuando la reducción del grupo éster en aceites de oliva y orujo se hace con sodio y alcohol butílico. El procedimiento, sin embargo tropieza con varios graves inconvenientes para su aplicación en España. En primer lugar el elevado precio del sodio. En segundo, la carencia de alcohol butílico y finalmente, la necesidad de operar con aceites neutros, ya que la reducción que marcha muy bien sobre el grupo éster, resulta de muy escaso rendimiento cuando se opera sobre los ácidos grasos libres.

La reducción a alta presión puede hacerse respetando el doble enlace, mediante la acción de ciertos productos que los protegen de su reducción por el hidrógeno. Existen varias patentes sobre estos procedimientos; pero en general no han sido bien estudiados porque el problema carece, en otros países, de la importancia comercial que tiene en el nuestro.

Es por ello que hemos elegido este tema para la primera parte de nuestro trabajo, ya que se producía la doble circunstancia de tratarse de técnicas relativamente simples y poco estudiadas en las cuales era posible introducir mejoras y perfeccionamientos, y por otra parte, de ser cuestión de importante alcance económico para nuestra industria de grasas y detergentes.

Hemos estudiado, por tanto, la reducción a presión elevada de varios tipos de aceites y ácidos grasos de producción nacional, empleando catalizadores de cromito de cobre y protegiendo el doble enlace por medio de sales de cadmio. Los resultados son alen-

tadores por cuanto hemos llegado a mejorar los rendimientos citados por las patentes existentes, consiguiendo una protección casi completa del doble enlace, con producción abundante de alcohol oleílico.

También se ha estudiado la preparación y aislamiento de alcoholes poliinsaturados, consiguiéndose en el caso del alcohol linoleílico, rendimientos aceptables a partir de ácidos grasos de aceites de algodón, soja y linaza. No se consiguió, en cambio, la formación de cantidades apreciables de alcohol linolélico.

En la segunda parte de nuestro trabajo hemos investigado la influencia de la presión en el proceso de isomerización de los aceites y ácidos grasos insaturados a compuestos que contengan un mayor grado de conjugación. Esta isomerización se ha estudiado en los últimos años con gran interés ya que por una parte constituye la base de un excelente método analítico de los ácidos poliinsaturados y por otra parte conduce a la obtención de aceites secantes artificiales.

Como es sabido, la mayoría de los aceites que existen en la naturaleza presentan un contenido en componentes secantes demasiado pequeño, por lo que secan lentamente y mal. Por ellos se han desarrollado en las últimas décadas numerosos procedimientos para la mejora de estos aceites, bien sea enriqueciendo su parte secante por métodos físicos, bien creando nuevos grupos y moléculas activas mediante procesos químicos.

Entre estos últimos tiene una gran importancia la isomerización de los dobles enlaces de los ácidos grasos poliinsaturados hasta alcanzar una posición conjugada ya que este sistema, por sus características químicas especiales, favorece extraordinariamente la formación de películas secas. Esta isomerización

se ha conseguido en los últimos tiempos por dos caminos distintos. El más antiguo de ellos, la llamada isomerización alcalina, consiste en calentar la grasa o los ácidos grasos con un gran exceso de álcali sobre la cantidad para la saponificación, y en un disolvente que permita alcanzar elevadas temperaturas como la glicerina o el glicol. En el segundo método, más reciente, se consigue isomerizar directamente los triglicéridos, sin necesidad de romper los aceites, con el empleo de determinados catalizadores metálicos.

Aunque la isomerización es una reacción en la cual no hay cambio importante de volumen y no existe fundamento para suponer "a priori" que la presión puede tener influencia sobre el equilibrio de la reacción, sin embargo, sí puede favorecer el contacto entre el catalizador y el aceite y por tanto producir un aumento en la velocidad de reacción. Por otra parte, en el proceso de isomerización alcalina, el uso de altas presiones permite el empleo de soluciones acuosas de álcalis, a pesar de las elevadas temperaturas de isomerización, con el consiguiente abaratamiento del proceso.

Estas consideraciones nos han movido a estudiar la influencia de la presión en las reacciones de isomerización catalítica y alcalina.

En la primera parte hemos probado distintos catalizadores como níquel sobre carbón activo, formiato de níquel y níquel Raney, encontrando en la mayoría de los casos que la presión ejerce una influencia negativa en este tipo de isomerización, exceptuando las pruebas efectuadas con formiato de níquel reducido sobre ácidos grasos de aceite de orujo. También hemos estudiado el proceso de desconjugación que sufren los ácidos grasos de aceite de

tung cuando se les somete a un tratamiento catalítico prolongado, encontrando que cuando este tratamiento se efectua a presión se obtiene una desconjugación mucho más acusada.

En la isomerización alcalina, hemos realizado el estudio de la influencia de la presión empleando aceites de soja y linaza , encontrando que la presión ejerce una influencia positiva en este tipo de isomerización, es decir, que en igualdad de condiciones se obtienen rendimientos más altos de conjugación en las pruebas realizadas a presión y, en otros casos, se alcanza más rápidamente el máximo de conjugación. En estas pruebas operando a 225 °C hemos obtenido rendimientos del 45 al 50 por ciento de conjugación total empleando tiempos que oscilan entre las 0,5 y las 2,5 horas.

II.- OBTENCION DE ALCOHOLES GRASOS NO SATURADOS A ALTA PRESION

A.- Estudio Bibliografico

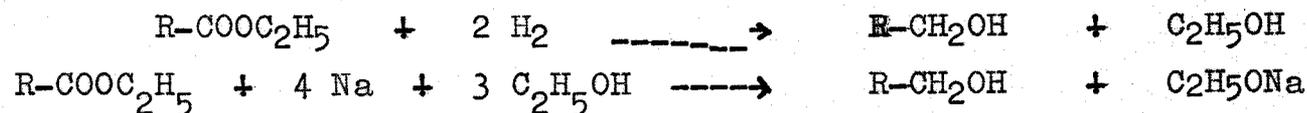
Los alcoholes superiores como el láurico, mirístico, cetílico, oleílico, estearílico etc. son muy solicitados como productos intermedios en la fabricación de agentes humectantes y detergentes, del tipo alcohol sulfato de sodio (1)(2). Estos alcoholes se pueden obtener por hidrólisis de los ésteres naturales que los contienen, como el aceite de esperma de ballena, y principalmente a partir de las grasas, los ácidos grasos superiores, o sus ésteres, por uno de los procedimientos siguientes:

- 1).- Síntesis por reducción de los glicéridos de los ácidos grasos con sodio y alcohol
- 2).- Síntesis por hidrogenación catalítica de grasas, ácidos grasos o sus ésteres a altas presiones y temperaturas

Del primer procedimiento haremos una breve exposición y trataremos más extensamente el segundo, objeto de nuestro trabajo.

Síntesis por reducción de glicéridos de ácidos grasos con sodio y alcoholes.-

En 1.903 Bouvealt y Blanc (3) publicaron su clásico procedimiento de preparación de alcoholes por reducción de los correspondientes ésteres etílicos de los ácidos grasos con sodio metálico y alcohol etílico según:



Desde la publicación de este trabajo han ido apareciendo numerosas mejoras a este procedimiento; así el mismo Blanc (4) trata de perfeccionar el proceso empleado en vez de ésteres etílicos, és-

teres de alcoholes de mayor peso molecular (ésteres amflicos o mejor fenólicos).

Levene y Allen emplean el sodio disperso en tolueno.

Kawai (6) reduce los glicéridos preparando una dispersión de sodio en tolueno o xileno mantenida caliente y vertiendo sobre ella la solución de glicéridos en alcohol amflico. Esta forma de reducción es la seguida por casi todos los investigadores posteriores, variando sólo el tiempo de adición y la temperatura. Hansley (7) efectúa un estudio sobre la influencia del tipo de alcohol empleado en la reducción.

Mitchovitch y colaboradores (8) trataron de mejorar el procedimiento de Kawai invirtiendo el orden, es decir, añadiendo la dispersión de sodio sobre el glicérido a una temperatura baja.

La obtención de alcoholes no saturados por reducción con sodio y alcohol, debido a la calefacción en medio alcalino, origina una parcial isomerización de los dobles enlaces que conduce a la obtención de alcoholes conjugados. Este proceso ha sido estudiado por Kass, Miller y Burr (9) y por Kass y Burr (10) que han demostrado que en la reducción del linoleato de metilo se obtiene una mezcla de alcoholes 9,12- y 10,12 linoleflicos.

Anglaret y Palfray (11) estudian el proceso de Buoveault y Blanc efectuando la reducción del éster en presencia de sustancias capaces de destruir el alcoholato formado (CO_2 , ClNH_4 , $\text{B}(\text{OH})_3$) evitando, de esta manera, las reacciones secundarias.

Hansley (12) siguiendo el procedimiento de Levene y Allen, estudia un método general para la reducción de ésteres, usando cantidades reóricas de sodio y alcohol secundario o terciario efectuando la reducción en presencia de un disolvente inerte como xileno o tolueno.

Síntesis por hidrogenación catalítica de grasas, ácidos o sus é-

teres a altas presiones.--

La prioridad con respecto al descubrimiento de la hidrogenación catalítica del grupo carboxílico para la producción de alcoholes no está clara. Schmit (13) se atribuye la paternidad del descubrimiento que dice lo efectuó tres años antes que Schrauth, pero el procedimiento industrial, es debido a Schrauth, el cual en el año 1.928 obtuvo las primeras patentes sobre la hidrogenación catalítica de ésteres y ácidos grasos para su transformación en alcoholes (14)(15).

Este procedimiento fué sucesivamente estudiado por Schrauth, Schenk y Stickdorn (16) en Alemania y por Adkins, Folkers y Lazier en America del Norte (17)(18)(19)(20).

Las primeras patentes de obtención de alcoholes con catalizadores se refieren al empleo de cobre finamente dividido, así Böhme (21) hidrogena ésteres etílicos, empleando este catalizador, a 100-200 atmósferas y 300-400 °C. Este mismo investigador (22) hidrogena ácidos grasos empleando cobre depositado sobre kieselgur; una modificación de este proceso o tal vez una aclaración es la patente de Norman (23) que hidrogena los ácidos grasos de aceite de coco con carbonato de cobre y kieselgur, previamente reducidos a 190-200 °C. Este mismo investigador (24)(25), empleando carbonato de cobre técnico como catalizador, hidrogena manteca de cacao a 315 °C y 140 atmósferas obteniendo un producto libre de aldehidos con un índice de hidróxilo de 256.

Schrauth, Schenk y Stickdorn (16) estudian el efecto de varios catalizadores en la hidrogenación a alta presión de grasas, ácidos grasos o sus ésteres, demostrando que la hidrogenación en presencia de níquel metálico a 200 atmósferas y 350 °C produce hidrocarburos con un mismo número de átomos de carbono que los áci-

dos originales. Cuando usan cobre metálico como catalizador y la temperatura no excede de 320 °C se forman los correspondientes alcoholes. Estos mismos investigadores, ensayaron catalizadores mezclados, tales como oxicromo cobre, zinc y cromito de cobre, níquel y oxicromo zinc, encontrando que eran catalizadores efectivos de hidrogenación. Por encima de los 400 °C se produce la formación de hidrocarburos, independientemente del catalizador empleado.

Ueno (26) y colaboradores, hidrogenan los ésteres de los ácidos grasos del aceite de coco a sus correspondientes alcoholes, empleando un 10 % de níquel Raney. Las mejores condiciones encontradas fueron las de partir de una presión inicial de hidrógeno de 100 atmósferas, calentando a 205 - 210 °C durante 5 horas.

El empleo de oxicrocobre (Cu-Cr-O como se simboliza ordinariamente) como catalizador de hidrogenación se debe a Adkins y Connor (18) que en 1.931 dieron a conocer el procedimiento. Estos observaron que varios óxidos y mezclas de estos se usaban, con buenos resultados, para la hidrogenación en fase de vapor del monóxido de carbono a temperaturas superiores a los 300 °C. En consecuencia ensayaron la influencia de este tipo de catalizadores en la hidrogenación en fase líquida. El catalizador lo prepararon por descomposición del cromato cupro-amónico, en este primer trabajo hidrogenan veintidós compuestos orgánicos a presiones de 100-150 atmósferas y temperaturas que oscilaban entre los 150 y los 200 °C.

En otro trabajo aparecido en la misma fecha, debido a Adkins y Folkers (19) se hidrogenan los ésteres etílicos de los ácidos láurico, mirístico y valerianico a sus correspondientes alcoholes, empleando un 10 por ciento de cromito de cobre y presiones de 220 atmósferas. Obtienen así rendimientos que oscilan entre el 80 y 98 %.

La preparación del oxicrocobre es objeto de un trabajo de-

bido a Connor, Folkers y Adkins (27), en el que se estudian las distintas variables para conseguir un catalizador lo más activo posible, encontrando que la adición de bario hace aumentar la actividad de estos. Así preparan el llamado 25 KAF de la forma siguiente : 900 cc. de una solución (a 80 °C) que contiene 261 grs. de nitrato de cobre hidratado y 31,3 grs. de nitrato de bario, se añaden sobre 720 cc. de otra solución (25 °C) conteniendo 151,2 grs. de dicromato amónico y 150 cc. de hidróxido amónico al 28 %. El precipitado, después de filtrado y seco en la estufa a 75-80 °C, se descompone en una cápsula a la llama directa. El contenido de la cápsula se suspende en 600 cc. de una solución de ácido acético al 10 %, agitando durante 30 minutos. Se filtra la suspensión y se lava el sólido con 600 cc. de agua en 6 porciones, secándose en una estufa a 125 °C. Al objeto de comprobar si la actividad del catalizador dependía de la cantidad de hidróxido amónico usado en la precipitación del cromato de cobre y amonio, prepararon los catalizadores 31, 32, 33 y 34 KAF de igual forma que el 25 KAF pero añadiéndoles sólo 125, 75, 50 y 20 cc. de hidróxido amónico respectivamente; encontrándose que la actividad de estos catalizadores no era apreciablemente superior a la del 25 KAF. El más activo de los catalizadores preparados por estos autores es el llamado 37 KAF, el cual lo prepararon de la misma forma que el 25 KAF pero utilizando 225 cc. de hidróxido amónico al 28 por ciento en vez de 150 cc.. En el mismo trabajo describen la preparación de catalizadores conteniendo cadmio (27 KAF), plata (30 KAF), magnesio (38 KAF), calcio (39 KAF), y estroncio (40 KAF) pero ninguno de ellos, alcanzó una actividad similar a la del 37 KAF.

Schmit (13) hidrogena el oleato de etilo obteniendo un ren-

dimiento del 80-90 % de alcohol estearílico, y en la hidrogenación del aceite de ricino obtiene un 75 % de octadecanodiol y un 17 % de octadecanol.

Las modificaciones más importantes aparecidas hasta el presente podemos resumirlas en 4 grupos, que los consideraremos separadamente para mayor claridad. Estos son:

- a).- Empleo de cromitos o mezclas de óxidos
- b).- Empleo de aleaciones o metales
- c).- Empleo de jabones metálicos como catalizadores o hidrogenación de estos.
- d).- Obtención de alcoholes no saturados.

a).- Hidrogenación a alcoholes con distintos cromitos y mezclas de óxidos.-

En 1.932 Lazier (28) descubrió la hidrogenación de ácidos grasos para producir alcoholes superiores pasando estos compuestos en fase líquida sobre catalizadores consistentes en cromitos de metales hidrogenantes a una presión superior a 100 atmósferas y temperaturas superiores a los 200 °C. El mismo Lazier (29) hidrogena aceite de algodón empleando catalizadores de cromitos de zinc, cadmio y cobre, especificando que se obtienen una mezcla de alcoholes saturados y no saturados; la hidrogenación la efectúa a presiones superiores a las 100 atmósferas y temperaturas comprendidas entre los 300 y los 400 °C. Una patente de la Du Pont de Nemours (30) emplea estos mismos catalizadores, pero efectúa una posterior hidrogenación con un catalizador de níquel para reducir los enlaces olefínicos que presenten los alcoholes obtenidos.

Willemart y Colaboradores (31) hidrogenan aceite de coco a alcohol láurico, estudiando la actividad del catalizador de cro-

mito decobre según la forma de preparación. Así lo preparan de la forma clásica, según Adkins, con la variante de que uno de ellos es secado en la estufa a 105 - 110 °C y el otro es calentado en un horno a 400 °C durante una hora, y encuentran que la calefacción en el horno disminuye la actividad del catalizador, ya que en los ensayos efectuados a 300 °C y 175 atmósferas, obtienen un rendimiento del 80,5 por ciento con el catalizador calentado en el horno a 400 °C y un rendimiento del 88 por ciento con el otro.

Natta (32)(33) hidrogena los ácidos grasos libres para obtener alcoholes utilizando como catalizador óxido de cobre y un promotor tal como el óxido de zinc. La mezcla de óxidos de cobre y zinc (95 y 5 por ciento respectivamente) se obtiene por precipitación de los carbonatos básicos de cobre y zinc.

Adams y Colaboradores hidrogena los ácidos grasos a sus correspondientes alcoholes empleando sales de cadmio y níquel en presencia de cromito de cobre, obteniendo rendimientos que oscilan entre 70 y 95 %.

Masayasu Takao (35) obtiene principalmente alcohol octílico al hidrogenar ácidos grasos de aceite de coco a 280 °C y presiones de 170 - 180 atmósferas empleando aproximadamente un 10 % de cromito de cobre como catalizador. Los rendimientos obtenidos en alcohol son del orden de 85 %.

Kane y Kulkarni (36), empleando como catalizador una mezcla de cobre estabilizado y cromito de cobre, hidrogenan varios aceites a alta presión y temperatura obteniendo rendimientos en alcohol que oscilan entre el 40 y el 76 por ciento.

b).- Empleo de aleaciones.-

También se han propuesto como catalizadores de hidrogenación

a alcoholes las aleaciones de algunos metales. Así, se preparan alcoholes no saturados (37) reduciendo los correspondientes ácidos a presiones y temperaturas elevadas (130 atmósferas y 280 °C) con un catalizador de cobre que contiene del 20 al 60 % de cadmio.

Schuckmann (38) hidrogena ácido oleico y ácidos grasos de ballena o algodón, usando como catalizador cobre con un 15 -55 % de cadmio sobre un soporte, como kieselgur, o chapado sobre la superficie inerte del autoclave.

En Rusia se ensayó también el empleo de catalizadores formados por aleaciones de cobre y aluminio conteniendo un 34 % del primero y un 66 % del segundo (39).

c).- Jabones metálicos.-

En 1.933 una patente japonesa (40) da a conocer la obtención de alcoholes grasos por hidrogenación de los ácidos grasos o sus ésteres empleando jabones de cobre o zinc como catalizador. Esta parece ser la primera vez que se utilizaron los jabones metálicos como catalizadores de hidrogenación a alcoholes.

En 1.944, Richardson y Taylor describen en una serie de patentes americanas (43)(44)(45)(46) el empleo de jabones metálicos como catalizadores para la hidrogenación de ácidos grasos a sus correspondientes alcoholes. Así hidrogenan ácido láurico y mirístico empleando como catalizador laurato y miristato de plomo respectivamente, obteniendo los correspondientes alcoholes. La reacción la efectúan a 240 - 400 °C y una presión aproximada de 140 atmósferas. Empleando jabones de cadmio, cromo o cobre obtienen, a partir de ácido oleico, alcohol oleílico. También llegan al mismo fin empleando jabones de zinc y cobre o de cadmio y hierro.

Schrauth y Böttler (42) hidrogenan aceite de coco empleando como catalizador jabones metálicos de cobre, zinc, plomo, manganeso, cobalto, mercurio y cromo a una temperatura de 280 - 300 °C y a una presión de 100 - 200 atmósferas.

La reducción directa de los jabones metálicos, conduce también a un buen rendimiento en alcoholes. Así Ueno (41) obtiene un rendimiento del 35 - 70 % en alcoholes grasos, hidrogenando los jabones de cobre a 270 - 280 °C y a una presión de 70 atmósferas.

Posteriormente, varias patentes inglesas debidas a la Procter & Gamble (47)(48) indican el procedimiento de obtención de alcoholes saturados por hidrogenación de una mezcla de jabones de zinc y cromo de ácidos carboxílicos saturados. La reacción se verifica sin la adición de ningún catalizador a temperaturas de 240 - 400 °C y una presión de 140 atmósferas. También se forman alcoholes primarios insaturados por tratamiento de los jabones no saturados de cadmio junto con uno de cromo, níquel o de cobre a 240 °C y 140 atmósferas.

Komori y Kotani (49) efectúan un estudio sobre la hidrogenación, a alta presión y temperatura, de los jabones metálicos de plomo, zinc, estaño y cadmio obteniendo a partir de ellos los correspondientes alcoholes grasos.

d).- Alcoholes no saturados.-

Para la obtención de alcoholes no saturados no puede aplicarse el cromito de cobre ya que no es selectivo del grupo carboxílico e hidrogena también el doble enlace. Más selectividad parece tener según Sauer y Adkins (50) el cromito de zinc, aunque es preciso utilizar elevados porcentajes de catalizador. Estos autores hidrogenan oleato de butilo empleando catalizadores de cro-

mito de zinc del orden del 50 %, obteniendo, a 300 °C y 11 horas de contacto, un rendimiento del 65 % en alcohol olefílico. Al rebajar la temperatura a 282 °C, en 8 horas obtienen solamente un rendimiento del 46 % en alcohol olefílico. Asimismo, comprueban que los catalizadores de óxidos de vanadio y zinc, zinc y molibdeno, cobre y molibdeno y cobre y vanadio no dan rendimientos aceptables en alcoholes insaturados.

Sinozaki y Sumi (51) emplean el cromito de zinc para hidrogenar aceite de soja, a alta presión y temperaturas de 320-340 °C, obteniendo en 6-8 horas los mejores rendimientos en alcoholes insaturados, principalmente alcohol olefílico. La temperatura óptima para la obtención de alcoholes es la misma tanto si se parte de los ácidos grasos libres como de los glicéridos; lo que hace suponer que el mecanismo de la producción de alcoholes grasos debe ser la hidrólisis del éster y la reducción posterior del ácido graso. Estos autores preparan el catalizador calentando cromato de zinc y amonio a 450 °C, o una mezcla de Cr_2O_3 y óxido de zinc a 550 °C. La actividad de este catalizador es mayor cuando la razón de Cr_2O_3 a OZn es de 1:1.

Komori (52) hidrogena los ésteres etílicos de diversos ácidos grasos no saturados a sus correspondientes alcoholes no saturados, empleando un catalizador a base de cromo y zinc. Efectúa la hidrogenación a una presión inicial de 100 atmósferas de hidrógeno con calentamiento durante 90 minutos a 330 °C, y alcanza un rendimiento del 80 % en algunas pruebas. Este mismo autor (53) (54) prueba el cromito de cadmio y cobalto en la hidrogenación de ésteres no saturados a sus correspondientes alcoholes, encontrando que los mejores rendimientos se obtienen a 335 - 340 °C. Cuando emplea solamente óxido de cadmio como catalizador, el ren-

dimiento en alcoholes es más bajo. También estudia el empleo de los catalizadores de Cd-V-O, Cd-W-O, Cd-Mo-O observando que con ellos se obtienen hidrocarburos a bajas temperaturas y los rendimientos en alcoholes son muy bajos.

Rittmeister (55) hidrogena ácidos grasos no saturados o sus ésteres a los correspondientes alcoholes, sin hidrogenar el doble enlace, empleando un catalizador consistente en una mezcla de zinc o cadmio con vanadio. La reducción la lleva a cabo, con este catalizador, a 250 °C y a 50 atmósferas. Así, a partir del oleato de butilo obtiene un alcohol oleílico con un índice de yodo de 82, es decir, que obtiene un producto en el cual el doble enlace etilénico se ha respetado en un 86 % ya que el índice teórico de yodo del alcohol oleílico es de 94,4.

Richardson (56) emplea como catalizador cromito de cobre junto con jabones de cadmio, para obtener también alcoholes no saturados a partir de ácidos grasos o ésteres insaturados. Así hidrogena ácido oleico, empleando un 10 % de cromito de cobre y un 15 % de oleato de cadmio, a 280 °C y 135 atmósferas iniciales en 2 horas, obteniendo un producto con un índice de yodo de 75, (lo que representa que sólo un 20 % del doble enlace ha sido saturado), y un rendimiento del 93 % en alcohol. Si se suprime el oleato de cadmio, hay una saturación casi completa del doble enlace etilénico y el rendimiento en alcohol es bastante más bajo.

La obtención de alcoholes grasos insaturados principalmente oleílico, es descrita en una patente holandesa (57). Según esta, hidrogenando a 200 - 300 atmósferas de presión y temperaturas de 250 - 300 °C en presencia de un catalizador consistente en una mezcla de jabones de cobre y cadmio (60 - 90 % de jabones de cobre y 10 - 40 % de jabones de cadmio). El catalizador lo forman disolviendo carbonato de cobre y acetato de cadmio en el ácido

graso a 120 °C. De esta forma, hidrogenando ácido oleico se obtiene un rendimiento en alcohol del 95 % teniendo el producto un índice de yodo final de 75. Cuando se emplea solamente jabones de cobre como catalizador se obtienen alcoholes totalmente saturados.

Recientemente Bahi El-Din Gebril (58) hidrogena aceite de algodón egipcio a 350 °C y 300 atmósferas utilizando como catalizador un 10 % de una mezcla al 50 % de cromitos de cobre y cadmio. Obtiene así diversas mezclas de alcoholes insaturados cuyo índice de yodo, en el mejor de los casos llega solo a 68, bastante inferior también a los obtenidos por nosotros.

Finalmente, no queremos dejar de mencionar que utilizando las técnicas recientes de reducción del grupo éster o carboxilo a alcohol con hidruro de aluminio y litio, han conseguido Lighthelm y Colaboradores (59) la obtención de diversos alcoholes no saturados a partir de los ácidos o ésteres correspondientes con excelentes rendimientos, aunque desgraciadamente, este procedimiento, debido a su elevado precio, no es utilizable industrialmente.

B.- Parte Experimental

=====

1.- Generalidades

=====

a).- Descripción y manejo de los aparatos.-

Los ensayos de hidrogenación catalítica han sido realizados en un autoclave oscilante de acero especial de 1.000 cc. de capacidad que permite trabajar hasta presiones de 500 atmósferas y temperaturas de 350 - 400 °C. La calefacción se consigue con un horno eléctrico que va conectado a un regulador automático de temperatura. Mediante un pirómetro, que se introduce en una vaina que lleva la cabeza del autoclave, se sabe la temperatura interior que puede leerse directamente en el cuadro (Figura nº 1). La agitación es oscilante y se consigue con un motor, que lleva acoplado en su base el autoclave, el que le imprime el movimiento con una transmisión adecuada.

La instalación consta también de un compresor de acero inoxidable 18/8, de cuatro fases (una de ellas doble), mediante el cual se pueden comprimir gases no licuables hasta una presión máxima de 1.000 atmósferas (Figura nº 2). Con este compresor no es posible comprimir aire y oxígeno a más de 50 atmósferas porque, entonces, hay peligro de explosiones debidas a la oxidación del lubricante.

Tanto el autoclave como el compresor han sido fabricados por el Istituto de Chimica Industriale del Politecnico de Milán.

La técnica general seguida en los ensayos ha sido la siguiente: Se introducen los productos reaccionantes en el autoclave. Dado que el cierre de este es de cono, es decir, que el cono que

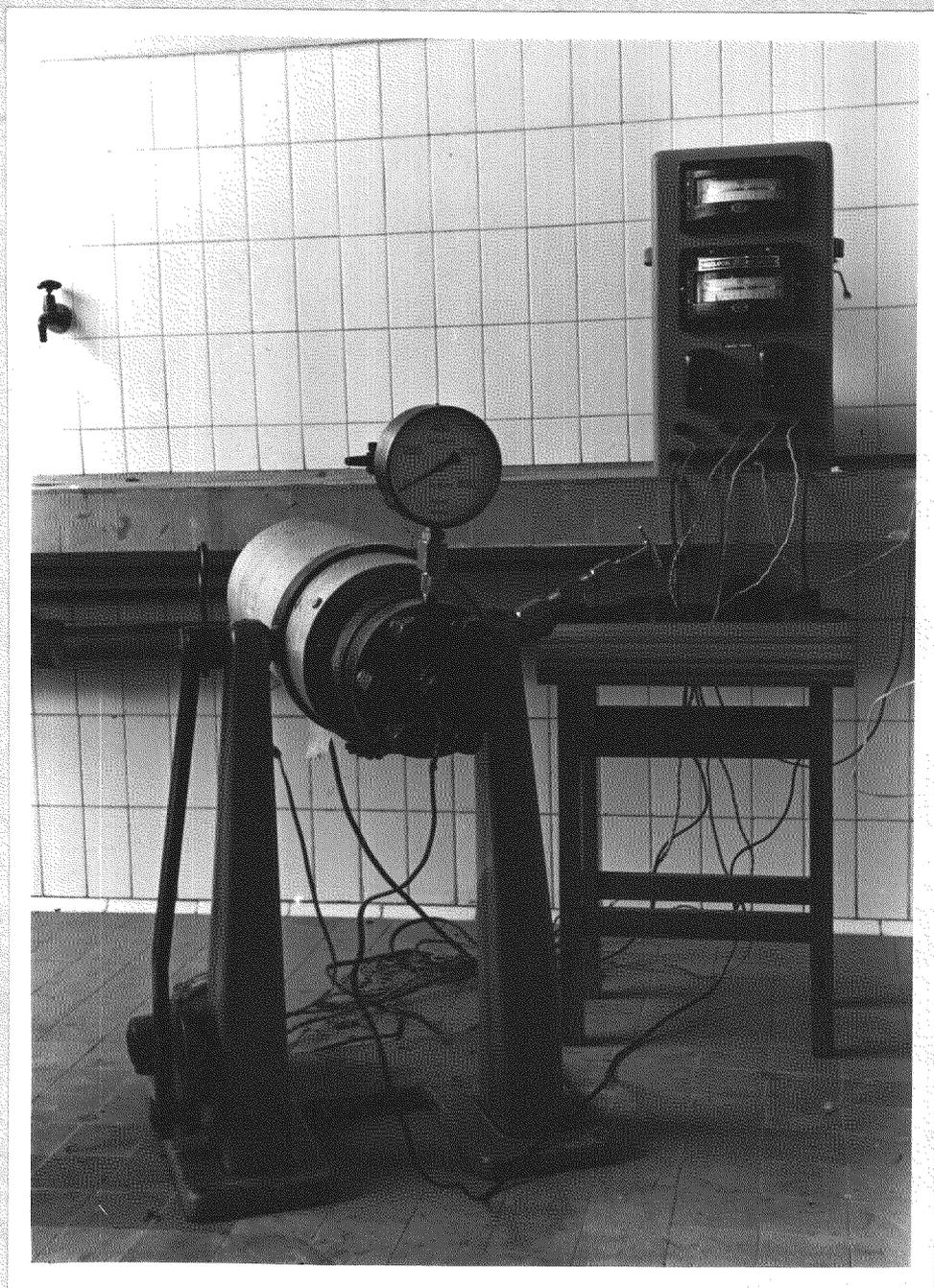


FIGURA nº 1

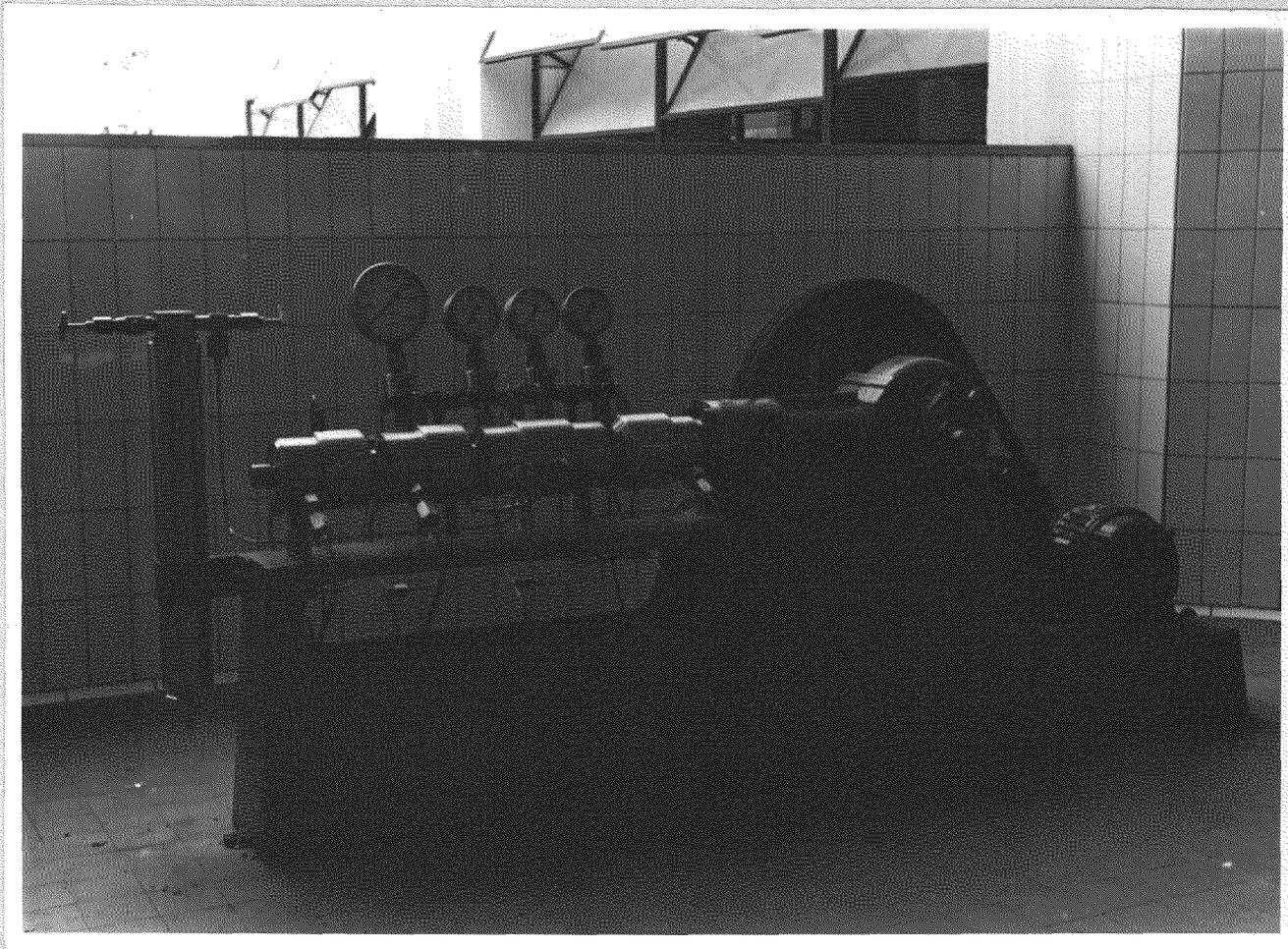


FIGURA nº 2

lleva la cabeza ajusta con el cilindro haciendo un cierre hermético acero-acero, es conveniente introducir los líquidos en el autoclave con ayuda de un embudo con objeto de evitar que manchen el cierre y limpiar perfectamente la superficie del mismo para que no quede ninguna materia extraña en ellas, que pueda dificultar el cierre hermético o dañar las superficies del ajuste. Una vez bien cerrado el autoclave, se le hace el vacío hasta alcanzar una presión de 10 - 15 mm. de Hg. y se le introduce hidrógeno has-

ta alcanzar una presión de 115 - 120 atmósferas a la temperatura ambiente. Se empieza a agitar y calentar al mismo tiempo, regulando la temperatura del horno a 500 °C y manteniendo esta temperatura hasta que la interior llega a 250 °C ; entonces se rebaja la temperatura del horno a 380 - 90 °C quedando estabilizada la interior a 265 - 68 °C. Una vez estabilizado el autoclave a la temperatura deseada se mantiene en ella el tiempo requerido para cada uno de los ensayos.

Cuando ha terminado la reacción, se corta la calefacción y la agitación y se deja el autoclave en posición vertical hasta que se enfria a la temperatura ambiente. Cuando el aparato está frío se abre y se descargan los productos, procediendo a continuación a la limpieza del mismo con disolventes apropiados. Esta limpieza ha de ser realizada escrupulosamente para evitar el peligro de envenenamiento de los catalizadores en operaciones posteriores.

El autoclave no debe ser llenado nunca más de las 2/3 partes de su capacidad y en el caso de reacciones que puedan dar lugar a descomposiciones violentas o pirolisis, hay que efectuar previamente un calculo, lo más exacto posible, de la presión máxima a que se llegaria, y regular la marcha de la reacción en consecuencia.

También hay que tener en cuenta las fuertes dilataciones de los líquidos en las proximidades de las condiciones críticas, pues ellas pueden dar lugar a elevaciones considerables de la presión y por consiguiente a peligros de explosión.

Cuando se trabaja con gases inflamables la carga y la descarga debe hacerse con precaución y lentamente, ya que pueden con-

tener líquidos finamente divididos o partículas sólidas que al pasar a gran velocidad sobre objetos metálicos, los cargen eléctricamente. Esta carga puede ser lo suficientemente grande como para hacer saltar una chispa y producir la inflamación del gas.

Otra precaución que hay que adoptar es la de no habrir el autoclave hasta que éste no se encuentre frío o que al menos su temperatura esté unos 40 °C por debajo del punto de ebullición, a la presión atmosférica, de los productos contenidos. Cuando se alcanzan estas condiciones se coloca el autoclave en posición vertical y se quita totalmente la presión abriendo moderadamente la llave de descarga.

b).- Preparación de los catalizadores.-

Los catalizadores empleados en estos ensayos de hidrogenación han sido: cromito de cobre, cromito de zinc, y carbonatos de cadmio y cobalto.

Cromito de cobre.-

Ha sido preparado de la forma siguiente: 900 cc. de una solución, a 80 °C, conteniendo 260 grs. de nitrato de cobre hidratado (3 Mol. de H_2O) y 31 grs. de nitrato de bario, se añaden a 900 cc. de una solución, a 25 °C, que contienen 151 grs., de dicromato amónico y 225 cc. de hidróxido amónico al 28 por ciento. El precipitado formado se filtra, se prensa sobre el filtro y se seca por aspiración a la bomba; después se seca a 75 - 80 °C en una estufa durante 12 horas. Una vez bien seco se pulveriza y se descompone, en tres porciones sucesivas, en una cápsula a la llama directa, regulando la calefacción para evitar la descomposición violenta y mezclando continuamente con una espátula sobre todo en el punto donde actúa la llama. Durante la operación el color de

la masa varia del naranja al pardo y finalmente al negro. Llegando a este color cesa el desprendimiento de gases y se deja enfriar.

El producto de la reacción se trata 30 minutos con 600 cc. de una solución de ácido acético al 10 %, después es filtrado y lavado seis veces con 100 cc. de agua destilada cada vez, se seca en una estufa a 125 °C durante 12 horas, se pulveriza y se calienta en un horno a 380 - 400 °C durante 30 minutos.

Cromito de zinc.-

Se ha preparado de la forma siguiente: 250 grs. (1 Mol) de dicromato amónico se disuelven en 600 cc. de agua y se añade amoníaco concentrado hasta que la solución pasa del naranja al amarillo claro (aproximadamente 400 cc. de amoníaco concentrado). Esta solución se vierte sobre otra, a 80 °C, conteniendo 379 grs. (2 Mol) de nitrato de zinc disueltos en 800 cc. de agua. El precipitado amarillo se filtra y se prensa sobre el filtro y se seca por aspiración a la bomba; después se seca a 85 °C en una estufa durante 12 horas. Una vez bien seco y pulverizado se descompone en una cápsula de forma análoga a como se operó con el cromito de cobre. El producto resultante se trata con 600 cc. de una solución de ácido acético al 5 % durante 30 minutos, después se filtra y lava seis veces con 100 cc. de agua destilada cada vez y se seca durante 12 horas en una estufa a 85 °C. Finalmente se pulveriza antes de usarlo.

Carbonatos de cadmio y cobalto.-

Estos se emplearon tal como son suministrados por las casas de productos químicos, sin ningún tratamiento previo.

Al objeto de comprobar la preparación y activación de los

catalizadores de cromito de cobre y zinc, hemos realizado pruebas de hidrogenación con éstos. Se obtuvo, a partir de ácido oleico, alcohol estearílico con rendimientos del 92 al 96 %.

c).- Métodos de análisis y valoración de los índices .-

Índice de yodo.-

Se empleó el procedimiento de las Normas Internacionales de análisis de grasas y jabones publicados por el Instituto de la Grasa y sus Derivados. El reactivo empleado (Hanus) se preparó disolviendo aproximadamente 12,5 grs. de yodo y 7,5 grs. de bromo en un litro de ácido acético glacial.

La diferencia entre el índice de yodo inicial y el de los productos finales indica el tanto por ciento de saturación que tiene lugar durante la reacción. El índice de yodo nos ha permitido también deducir las cantidades de alcoholes oleico y lino-leico que existen en los productos de reacción, una vez separados los alcoholes sólidos por cristalización.

Índice de saponificación.-

También se siguió el método de las Normas Internacionales.

A partir de este índice nos ha sido posible deducir el tanto por ciento del grupo carboxílico que ha sido hidrogenado durante la reacción. Asimismo este índice, junto con el de acidez, permite calcular la cantidad de alcohol que se encuentra esterificado en los productos resultantes de la hidrogenación.

Índice de hidróxilo .-

Se empleó el método descrito en las Normas Internacionales. Tanto la piridina como el anhídrido acético empleados en la pre-

paración del reactivo, fueron destilados inmediatamente antes de la preparación de este. Las proporciones de ambos fueron de tres partes de piridina y una de anhídrido acético.

De este índice hemos deducido la cantidad de alcohol libre que existe en el producto final, independientemente del que se encuentra esterificado con el ácidos graso que no ha sido reducido a alcohol.

Índice de acidez.

También para la determinación de éste se empleó el método propuesto por las Normas Internacionales.

A partir de este índice nos ha sido posible deducir la cantidad de ácido graso libre en el producto de la reacción.

Índice de hexabromuro.

Se siguió el método descrito en la obra de Berl-Lunge-Dans (Métodos de análisis Químico Industrial, tomo IV, pag. 463, edición de 1.945) para la determinación de ácido linolénico. El tanto por ciento de alcohol linolenílico se obtiene multiplicando el índice de hexabromuro por el factor 0,354, que es la relación entre el peso molecular del alcohol linolenílico y el del correspondiente derivado hexabromado.

2.- Ensayos de Hidrogenación

=====

a).- Características de los productos ensayados.

El estudio de la hidrogenación se efectuó con ácido oleico, aceite de orujo y ácidos grasos de orujo, oliva, algodón, soja y linaza.

L Los índices de yodo y de saponificación de los productos empleados se consignan en la tabla nº 1.

Tabla nº 1

Producto	Indice de yodo	Indice saponificación
Acido oleico	90,5	197,5
Aceite de orujo	81,3	194,0
Ac. grasos de orujo	83,6	193,6
" " " " dest.	83,2	196,0
" " " oliva	84,0	196,0
" " " algodón	102,0	196,0
" " " soja	123,9	195,5
" " " linaza	173,0	195,0

b).- Descripción de la técnica experimental.-

En el autoclave se introducen 200 grs. de ácido oleico, 20 grs. de cromito de cobre y 7,5 grs. de carbonato de cadmio. Se hace el vacío hasta obtener unos 10-12 mm. de Hg. y se introduce hidrógeno hasta llegar a 118 atmósferas, después de agitar el autoclave durante 10 minutos. Se empieza a calentar y agitar al mismo tiempo. En el cuadro siguiente se relacionan los tiempos, presiones y temperaturas durante todo el proceso.

Tiempo minut.	Tempert. °C	Presión atm.	Tiempo min.	Tempert. °C	Presión atm.
0	25	118	120	262	201
30	100	148	135	265	195
45	150	165	155	265	190
60	170	175	170	265	180
75	201	185	195	265	165
105	249	200	205	265	161
110	255	202	225	265	156

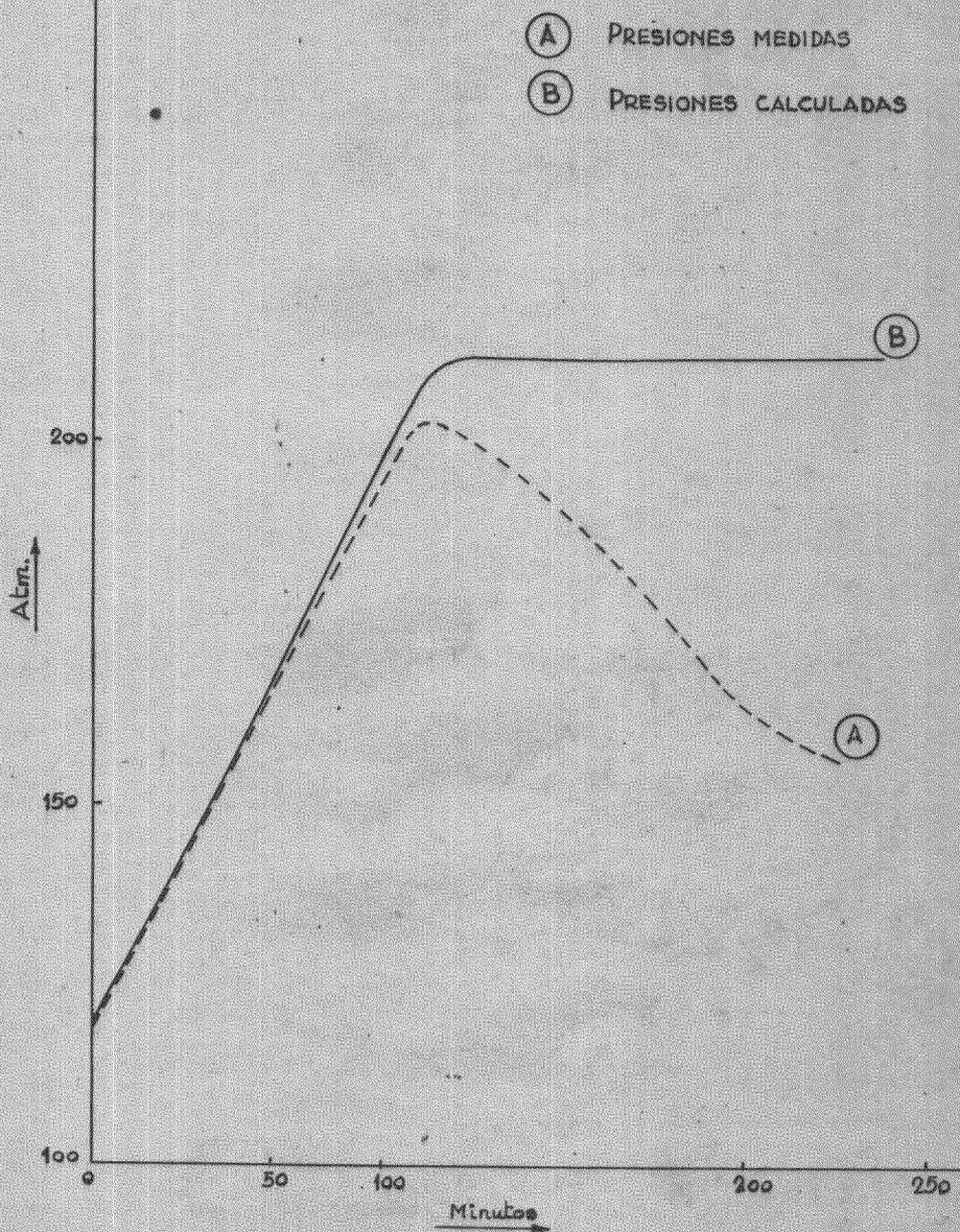


FIG. 3.- HIDROGENACION DE ACIDO OLEICO

Con los valores de los tiempos y de las presiones de esta tabla hemos construido una gráfica (Figura nº 3), tomando en abscisas los valores de los tiempos y en ordenadas las presiones. Vemos que esta curva experimental aumenta casi linealmente hasta alcanzar un máximo a los 110 minutos, comenzando a descender a continuación. Al mismo tiempo hemos dibujado la curva teórica correspondiente a esta misma prueba, es decir, teniendo en cuenta la presión y temperatura iniciales hemos calculado las presiones correspondientes a cada uno de los tiempos según la temperatura alcanzada (curva B). Este cálculo lo hemos efectuado aplicando la ecuación general de los gases perfectos. Sin embargo también hemos efectuado el calculo empleando la ecuación de estado reducida, es decir, empleando las presiones y temperaturas reducidas y teniendo en cuenta el factor de compresibilidad. Los resultados obtenidos en este caso son prácticamente iguales a los obtenidos al aplicar la ecuación de los gases perfectos, que son los representados en la Figura nº 3.

En la Figura nº 3 se observa que las dos curvas van alcanzado los mismos valores hasta llegar a los 105 minutos (249 °C), punto en el cual empiezan a distanciarse debido a que la reacción comienza y por lo tanto hay una absorción de hidrógeno. Por lo tanto hemos comenzado a contar el tiempo de reacción, en estas pruebas, a partir de este punto, es decir, desde los 105 minutos (249 °C).

Una vez terminada la reacción se corta la calefacción y se para la agitación, dejando el autoclave en posición vertical hasta que adquiere la temperatura ambiente. Cuando está frío se deja salir lentamente el hidrógeno y se descarga el producto de la reacción, el cual se filtra para separar el catalizador, se hierve

con ácido clorhídrico al 10 %, para eliminar los jabones de cadmio formados, y se lava con agua hasta reacción neutra. Al producto una vez seco se le determinan los distintos índices.

La prueba descrita coincide con la nº 2 realizada con ácido oléico.

c).- Ensayos realizados con ácido oleico.-

En la tabla nº 2 se resumen las condiciones experimentales a que fueron efectuados los ensayos de hidrogenación del ácido oleico, y las características de los productos obtenidos en cada ensayo.

Tabla nº 2

Prb. nº	Prodc.	Crom. Cu %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	Pres. atm.	Tiemp. min.	I.I	I.S	I.OH	Acid. %
1	Acido oleico	10	3,75	265	208	120	92	9	185	0,2
2	"	10	3,75	265	202	120	91	6,5	191,5	0,1
3	"	5	3,75	265	194	165	92,5	38,7	135,0	2,0
4	"	10	1,87	265	184	120	83,5	58,5	102,0	6,0

Con objeto de comprobar si los ensayos eran reproducibles, hemos efectuado dos de ellos en las mismas condiciones, es decir, empleando un 10 % de cromito de cobre y un 3,75 % de carbonato de cadmio, siendo el tiempo de reacción de 120 minutos y las presiones prácticamente las mismas (Ensayos 1 y 2). Los resultados obtenidos son casi idénticos en ambas pruebas, tanto en la protección del doble enlace como en la reducción del grupo carboxílico, ya que los índices de yodo son de 92 y 91 respectivamente, y los de saponificación 9 y 6,5. El valor de los índices de yodo nos

demuestra que prácticamente se ha respetado en su totalidad los dobles enlaces etilénicos en ambas pruebas, ya que el índice de yodo teórico correspondiente al alcohol oleílico es 94,4.

En la tabla nº 3, que a continuación se expone, están consignados los rendimientos obtenidos en alcohol libre formado, alcohol total, tanto por ciento de doble enlace saturado, tanto por ciento de reducción del grupo carboxílico y productos secundarios formados.

Tabla nº 3

Prueba nº	Doble enl. sat. %	Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
1	2	95	87	92	3
2	3	96,5	89	92,5	3
3	1	80,5	64	79	1,5
4	11	70,5	47,5	70	0,5

Estos resultados han sido deducidos a partir de los valores de los índices consignados en la tabla nº 2. Así vemos, en la prueba nº 1, que el índice de hidróxilo es de 185 que representa un 87 % de alcohol libre formado; el índice de saponificación es 9, de lo cual se deduce que el 95 % del grupo carboxílico ha sido reducido y como la acidez es casi nula, se ve que aproximadamente un 5% de alcohol está esterificado con ácido oleico y por tanto el alcohol oleílico total formado es de un 92 %. La diferencia hasta el 95 % del grupo carboxílico reducido, supone la

formación de un 3 % aproximadamente de productos secundarios en la reacción.

Al disminuir la cantidad de catalizador de cromito de cobre a la mitad (Prueba nº 3), manteniendo constante la cantidad de carbonato de cadmio, se observa que el índice de yodo no ha disminuido sensiblemente, demostrándose que prácticamente no ha habido saturación del doble enlace. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuye notablemente al rebajar la cantidad de cromito de cobre, pues aunque hemos mantenido la reacción 45 minutos más que en las pruebas realizadas con un 10 % de cromito de cobre (Pruebas nº 1 y 2), el grupo carboxílico sólo se ha reducido un 80,5 %. De los índices de hidróxilo, saponificación y acidez se deduce que en este ensayo el alcohol libre formado es de un 64 % y el total de un 79 %. Es de observar que cuando la reducción no es completa gran parte del alcohol formado se encuentra esterificado con el ácido oleico que queda sin hidrogenar.

Al objeto de comprobar si la disminución de la cantidad de carbonato de cadmio influía notablemente sobre la protección de los dobles enlaces etilénicos, hemos efectuado una prueba (Prueba nº 4) disminuyendo la cantidad de carbonato de cadmio del 3,75 al 1,87 %, manteniendo un 10 % de catalizador de cromito de cobre. Se observa que al disminuir la proporción de carbonato de cadmio se produce una mayor saturación en los enlaces etilénicos, ya que el índice de yodo obtenido es de 83,5 lo que representa que ha habido un 11 % de saturación de los dobles enlaces. Al mismo tiempo la velocidad de la reacción disminuye, pues de un 95 % de reducción del grupo carboxílico que se obtiene en las pruebas realizadas en las mismas condiciones pero con un 3,75 % de carbonato de cadmio, sólo se consigue un 70,5 %.

Los tantos por ciento de alcohol libre y total han sido calculados como en las pruebas anteriores teniendo en cuenta los índices de hidróxilo saponificación y acidez.

d).- Ensayos realizados con aceite de orujo y ácidos grasos de orujo y oliva.-

Los ensayos efectuados con aceite de orujo, fueron hechos sobre un producto cuyas características estan consignadas en la tabla nº 1 y cuya acidez era de 13,5 . Los ácidos grasos fueron obtenidos de este aceite, por saponificación, y los destilados lo fueron de unos ácidos grasos de orujo obtenidos por desdoblamiento.

Tabla nº 4

Prb. nº	Prod.	Crom. Cu %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	P atm.	Tiemp. min.	I.I	I.S	I.OH	Acdz %
5	Ac.Gr. Orujo	10	3,75	265	205	120	81,3	28	170	1,47
6	"	10	3,75	266	199	150	76,5	11,8	189	0,38
7	idem dest.	10	3,75	265	203	200	79,0	44	136	2,5
8	aceite orujo	10	3,75	265	198	180	83,0	85	110	4,5
9	"	10	3,75	267	206	200	81,5	31	150	0,8
10	Ac.Gr. oliva	10	3,75	270	196	120	77,0	12,3	175	30,25

En la tabla nº 4 estan reseñadas las condiciones experimenta-

les utilizadas en las diversas pruebas, así como los valores de los índices de yodo, saponificación, hidróxilo y acidez de los productos obtenidos.

En todas estas pruebas se ha empleado la misma cantidad de catalizador, un 10 % de cromito de cobre y un 3,75 % de carbonato de cadmio, que es la proporción que ha dado los mejores resultados en la hidrogenación del ácido oleico.

Con los ácidos grasos de orujo se ve que en el mismo tiempo que con el ácido oleico (Pruebas 1 y 2), es decir, 120 minutos, el índice de saponificación es de 28, en contra de unos 8 que se obtiene de media en las pruebas con el ácido oleico. En la prueba 9 hemos prolongado el tiempo de reacción en 30 minutos y se ha conseguido llegar a un índice de saponificación de 11,8, pero el índice de yodo ha disminuido una 5 unidades, lo que nos dice que al forzar la reducción del grupo carboxílico ocurre al mismo tiempo un ataque al doble enlace del producto.

Con el aceite de orujo vemos que el proceso es más lento que con los ácidos grasos, pues en 180 minutos sólo se llega a un índice de saponificación de 85 y prolongando la reacción 30 minutos se obtuvo 31. Empleando aceite de orujo como producto de partida al filtrar el producto bruto del autoclave, es preciso lavarlo varias veces con agua al objeto de eliminar los alcoholes formados en la hidrogenación del éster, como son el alcohol isopropílico, propanodiol y restos de glicerina.

Con ácidos grasos de aceite de oliva hemos realizado una prueba en las mismas condiciones que las realizadas con ácido oleico, es decir, con un 10 % de cromito y un 3,75 % de carbonato de cadmio siendo el tiempo de reacción 120 minutos. Los resul-

tados obtenidos son parecidos respecto al índice de saponificación, pero el índice de yodo ha disminuido en 7 unidades con respecto al inicial de los ácidos grasos (Tabla nº 1). Este descenso del índice de yodo puede ser debido a que el ácido linoleico que contiene este producto, al tener dos dobles enlaces haya sido atacado más fácilmente.

En la tabla nº 5 que a continuación se expone, están consignados los rendimientos obtenidos en cada una de las pruebas de la tabla nº 4 en alcohol libre, total, tanto por ciento de saturación de dobles enlaces, tanto por ciento de reducción del grupo carboxílico y tanto por ciento de productos secundarios formados.

Tabla nº 5

Prueba nº	Doble enl. sat. %	Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
5	3	85,6	78	85	0,6
6	8,5	93,8	88	93	0,8
7	5	78	63	77	1,0
8	1	56	51	52,5	3,5
9	2	84	70	83	1,0
10	8,4	93,7	81,8	88,7	5,0

Todos estos rendimientos han sido calculados de idéntica manera que como lo hemos hecho en las pruebas con ácido oleico, sal-

vo la saturación de los dobles enlaces, para la que no se tomó el índice de yodo del alcohol oleílico, sino el de los productos de partida.

En esta tabla vemos que la velocidad de hidrogenación disminuye con relación a las pruebas realizadas con ácido oleico puro, esto debe ocurrir por la naturaleza de los productos empleados ya que estos no habían sido previamente refinados.

Es de observar que cuando la reacción no es completa, casi todo el ácido que queda sin reducir, se encuentra esterificado con el alcohol graso formado. La proporción de estos ésteres depende del grado de hidrogenación a que se llega en las distintas pruebas.

e).- Pruebas realizadas con ácidos grasos de aceite de algodón.

En la tabla nº 6 se encuentran resumidas las condiciones experimentales a las que fueron efectuados los ensayos de hidrogenación de los ácidos grasos de aceite de algodón, y los índices de los productos obtenidos en cada ensayo.

Empleando las mismas condiciones experimentales que en las pruebas realizadas con aceite y ácidos grasos de orujo (10 % de cromito de cobre y 3,75 % de carbonato de cadmio) hemos realizado tres ensayos (Pruebas 11, 12, y 13) , en las cuales la única variación existente ha sido el tiempo de duración, ya que estas se realizaron manteniendo la reacción 60, 90 y 120 minutos respectivamente. Se observa que a medida que se prolonga el tiempo de reacción el índice de yodo va disminuyendo pero al mismo tiempo disminuye también el índice de saponificación, lo que indica que se va alcanzando una conversión en alcohol más alta; pero los productos obtenidos van siendo más saturados.

Tabla nº 6

Prb. nº	Crom. Cu %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	P atm.	Tiemp. min.	I.I	I.S	I.OH	Acidez %
11	10	3,75	266	202	60	89,1	106,1	32,7	24
12	10	3,75	265	196	90	88,0	75,0	76,0	10
13	10	3,75	270	198	125	70,5	5,6	203,0	6,1
14	10	7,5	265	194	60	96,0	76,0	69,7	10,6
15	10	7,5	265	199	90	96,0	45,0	120,1	4,4
16	10	7,5	267	210	120	86,2	12,4	183,0	6,3
17	15	7,5	267	201	60	75,3	57,0	113,4	6,5
18	10	7,5	267	170	90	75,0	93,9	-	-
19	10	7,5	222	199	90	80,0	173,0	-	-

Ya que en las pruebas anteriores se obtenían productos con un índice de yodo bastante bajo, hemos repetido los mismos ensayos aumentando la proporción de carbonato de cadmio del 3,75 % al 7,5 % (Pruebas 14, 15 y 16). En estas pruebas se observa también, que a medida que se prolonga el tiempo va disminuyendo el índice de yodo de los productos obtenidos, pero en mucho menor grado que en las pruebas anteriores. Así vemos que en 60, 90 y 125 minutos se obtienen, empleando un 3,75 % de carbonato de cadmio, productos con un índice de yodo de 89,1, 88 y 70,5 frente a

96, 96 y 86,2 que se obtienen, en los mismos tiempos, empleando un 7,5 % de carbonato de cadmio.

Con objeto de poder observar la influencia del carbonato de cadmio en la velocidad de la reacción y en la protección de los enlaces etilénicos hemos construido dos gráficas (Figuras 4 y 5).

En la figura nº 4 hemos tomado en abscisas los tiempos y en ordenadas los índices de saponificación correspondientes a las pruebas realizadas con un 3,75 % (Pruebas 11, 12 y 13) y un 7,5 % de carbonato de cadmio (Pruebas 14, 15 y 16).

En la figura nº 5 se tomó en abscisas los tiempos en minutos y en ordenadas los índices de yodo correspondientes a las mismas pruebas que en la figura nº 4.

En la figura nº 4 se observa que la curva B, correspondiente a las pruebas realizadas con un 7,5 % de carbonato de cadmio, van por debajo de la A (Pruebas realizadas con 3,75 % de carbonato de cadmio) , es decir, que al aumentar la proporción de carbonato de cadmio hay un aumento en la velocidad de la reacción ya que los índices de saponificación obtenidos en los mismos tiempos son algo más bajos.

En la figura nº 5 vemos que la curva B', correspondiente a las pruebas realizadas con 7,5 % de carbonato de cadmio, va siempre por encima de la A', representativa de las pruebas realizadas con solo un 3,75 % de carbonato de cadmio, es decir, que al aumentar la proporción de carbonato de cadmio hay menos saturación de los dobles enlaces etilénicos, siendo esta diferencia notoriamente apreciable. Es de notar que ambas curvas se estabilizan prácticamente de los 60 a los 90 minutos de reacción.

Al objeto de aumentar la velocidad de la reacción hemos aumentado la cantidad de catalizador de cromito de cobre del 10 al

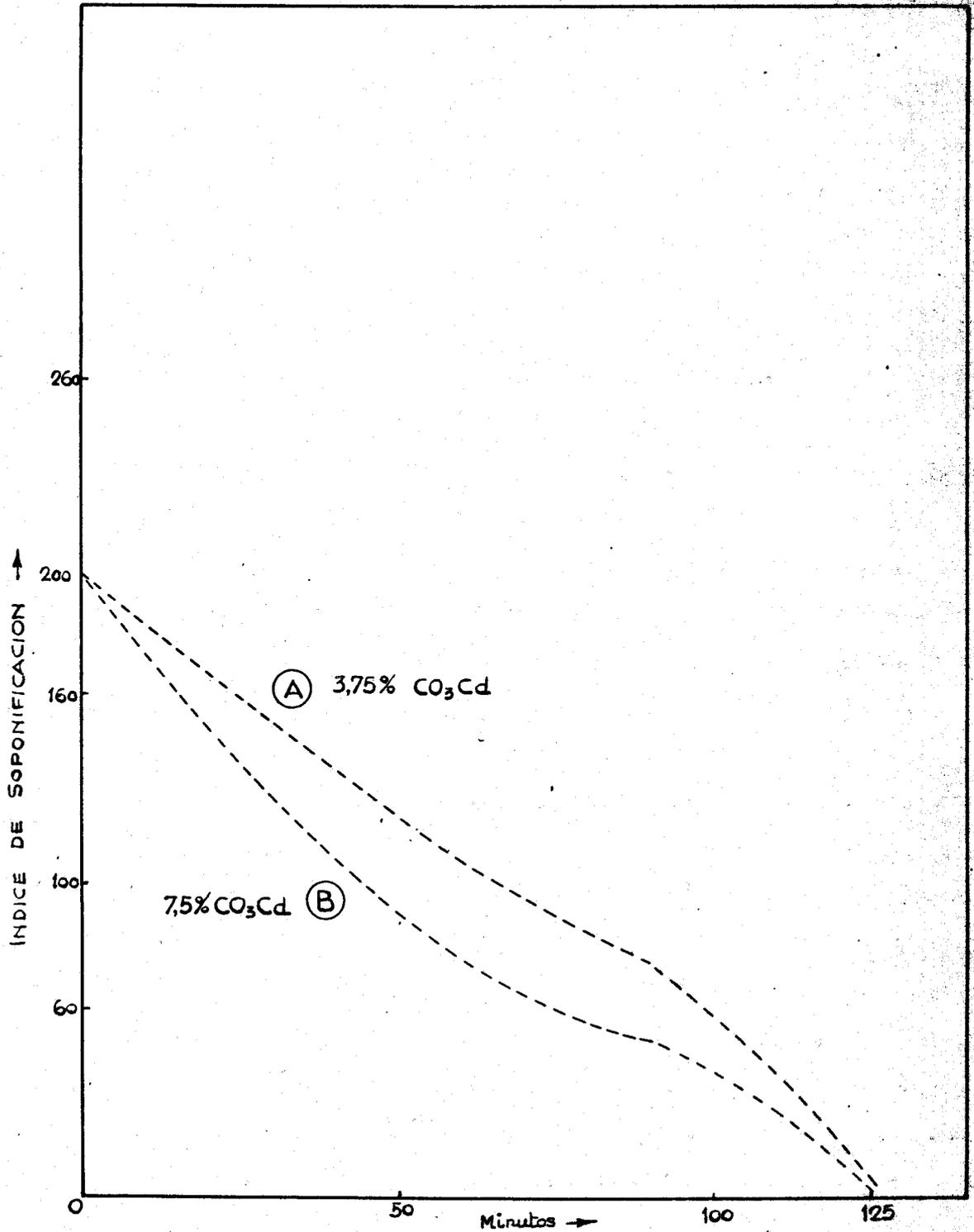


FIG.4.- Influencia del CO_3Cd en la reducción del grupo carboxilo.

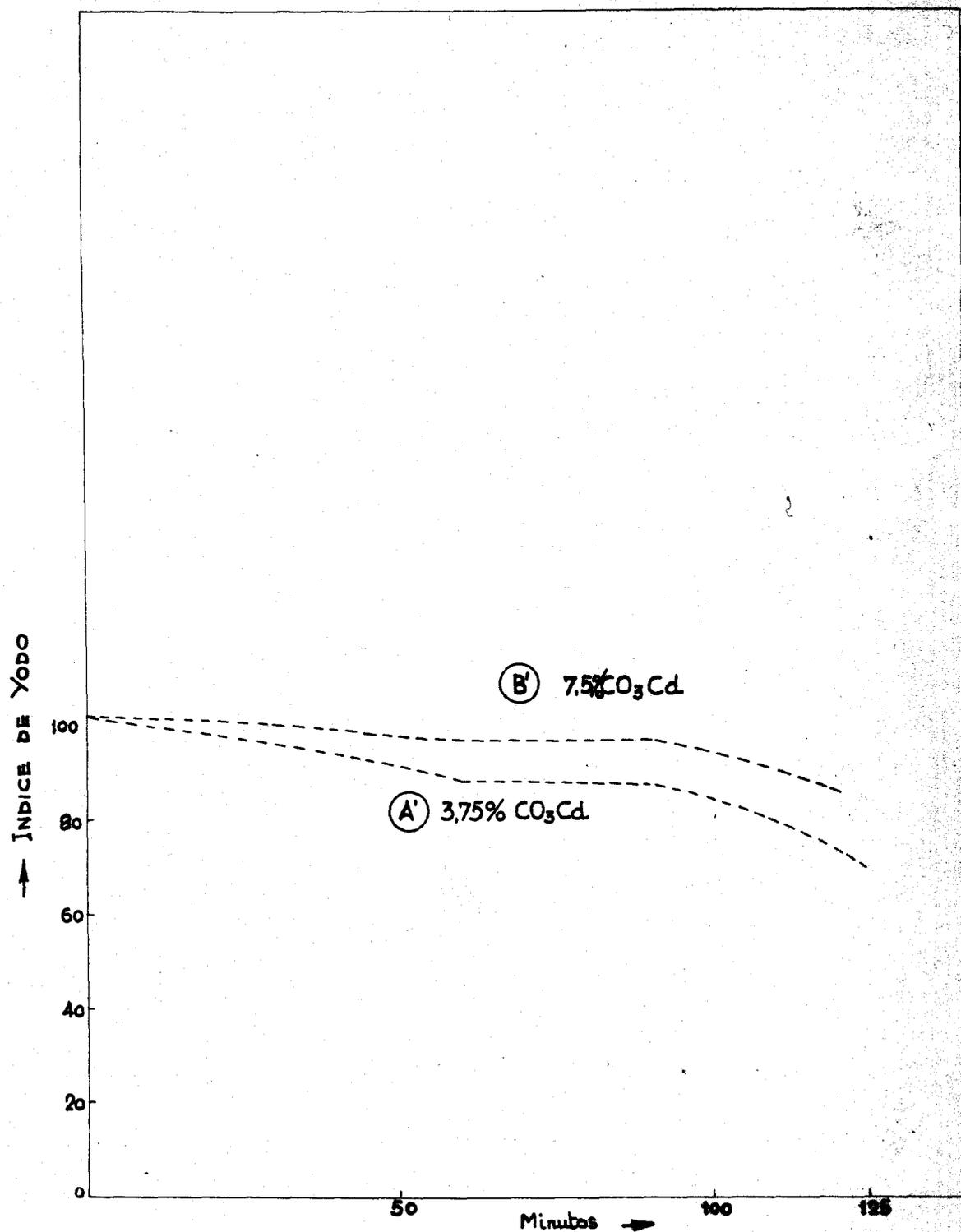


FIG.5.- Influencia del CO₃Cd en la protección del doble enlace.

15 % (Prueba nº 17), obteniéndose un índice de saponificación bastante más bajo, pero sin embargo el índice de yodo ha disminuido bastante con relación a la prueba realizada en las mismas condiciones, sólo que con un 10 % de cromito de cobre (Prueba 14).

Tabla nº 7

Prueba nº	Sat. enl. etil. %	Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
11	12,65	45,92	15,6	45,6	0,32
12	13,8	62,0	35,5	62,0	0,0
13	31,0	97,25	94,0	96,0	1,25
14	5,89	61,5	33,2	61,1	0,4
15	5,89	77,5	57,15	75,85	1,4
16	15,5	93,7	87,1	93,1	0,6
17	24,18	70,93	54,7	70,2	0,73

En las pruebas 18 y 19 hemos disminuido la presión y la temperatura respectivamente, viendo que al disminuir la presión desde las 200 atmósferas a 170, se disminuye también la velocidad de la reacción y al mismo tiempo se saturan más los enlaces etilénicos existentes en el producto tratado. Al disminuir la temperatura desde 265 a 222 °C respetando la presión (Prueba nº 19), se observa que la reducción del grupo carboxílico es casi nula, habiendo sin embargo una saturación considerable de los enlaces etilénicos.

En la tabla nº 7 están consignados los rendimientos en alcohol libre formado, alcohol total, enlaces etilénicos saturados, reducción del grupo carboxílico y tanto por ciento de productos secundarios.

Estos rendimientos han sido calculados de forma análoga a los efectuados con las pruebas hechas con ácido oleico y aceite de orujo. Los rendimientos de las pruebas 18 y 19 no han sido reseñados, ya que estas pruebas fueron efectuadas al objeto de comprobar el efecto de la temperatura y de la presión, en este tipo de hidrogenación.

Identificación de los productos obtenidos.-

Debido a que existen muy pocos datos sobre las propiedades físicas de los diversos alcoholes no saturados, no se puede utilizar una técnica de separación precisa que permita determinar las proporciones de los diversos alcoholes en las mezclas que naturalmente resultan al aplicar cualquiera de los métodos de reducción a los ácidos grasos o sus ésteres.

Dos caminos posibles se presentan en consideración para un primer fraccionamiento de una mezcla de alcoholes grasos el primero consiste en aplicar la conocida y reciente técnica de los aductos de urea, que tan eficaz se ha manifestado para fraccionar mezclas de compuestos alifáticos. Esta técnica ha sido utilizada por S. Masuyama (60) para fraccionar las mezclas obtenidas al reducir con sodio y alcohol diversos aceites de semillas o de animales marinos.

El segundo procedimiento, seguido por nosotros, se basa en la eliminación previa de los alcoholes saturados por cristalización en acetona (61). A continuación indicamos con detalle la

técnica seguida.

Separación de los alcoholes saturados.- El producto bruto obtenido en la reducción (compuesto principalmente de alcoholes libres pero que están esterificados en pequeña proporción) se saponifica y extrae con éter sulfurico con lo que se obtienen los alcoholes totales; se disuelven en 4 volúmenes de acetona pura, enfriando a continuación hasta 5 °C ; los alcoholes saturados precipitan y se separan por filtración rápida a la trompa, la operación se repite tres veces más, la primera de igual forma y las dos restantes concentrando un poco la solución. De esta manera se consigue una separación total de los alcoholes saturados, pero estos arrastran siempre una pequeña cantidad de alcohol olefílico que hemos determinado a partir del índice de yodo del precipitado de alcoholes saturados, multiplicándolo por el factor 1,05 (obtenido dividiendo 100 por 94,4 que es el índice de yodo teórico del alcohol olefílico).

Determinación del porcentaje de alcoholes olefílico y linolefílico.

Una vez separados los alcoholes saturados de la forma descrita, hemos determinado el índice de yodo de la mezcla de alcoholes no saturados. A partir de este dato hemos calculado la proporción que había de estos alcoholes en la muestra. El cálculo lo hemos realizado por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{r}
 O \quad + \quad L \quad = \quad 100 \\
 \\
 \frac{94,4 \quad O}{100} \quad + \quad \frac{190,8 \quad L}{100} \quad = \quad I.I
 \end{array}$$

siendo:

O	=	%	de alcohol olefílico
L	=	%	" " linolefílico
I.I	=		índice de yodo de la mezcla de alcoholes
94,4	=	" " "	teórico del alcohol olefílico
190,8	=	" " " " " "	linolefílico

Los porcentajes los hemos referido al total de la muestra, añadiendo al tanto por ciento de alcohol olefílico el contenido en la fracción de alcoholes sólidos, deducidos según se indicó antes.

En la tabla nº 8 hemos consignado los resultados obtenidos con algunas de las pruebas realizadas con aceite de algodón.

Tabla nº 8

Prueba nº	Alcoholes satur.		Alcohol. no sat.		% Total Alcoholes		
	%	I.I	%	I.I	Sat.	Oleíl.	Linol.
12	28	18	72	110,5	22,7	65,28	12,02
14	29,2	23	70,8	119	22,2	59,74	18,06
15	27,5	12	72,5	120	24,1	56,8	19,1
16	30,5	15	69,5	100	25,72	63,03	11,25
17	35	23	65	99	26,9	69,98	3,12

Se observa que en la hidrogenación de los ácidos grasos de aceite de algodón se obtienen cantidades apreciables de alcohol

linoleífico, alcanzándose el mayor porcentaje de este en las pruebas 14 y 15. El alcohol oleílico se obtiene en mayor proporción que el linoleílico por la naturaleza del aceite (que contiene el ácido oleico en mayor proporción) y porque parte del ácido linoleico contenido en los productos de partida, origina alcohol oleílico en la reducción, al hidrogenarse parcialmente los dobles enlaces.

El alcohol linoleílico lo hemos separado e identificado en forma de su derivado tetrabromado. La bromación la hemos efectuado sobre la mezcla de alcoholes no saturados (separando los sólidos como ya se indicó) de la forma siguiente:

La muestra de alcoholes no saturados se diluye en seis volúmenes de éter sulfúrico y se añade bromo poco a poco a esta solución, enfriada en un baño de hielo; la adición de bromo se regula de forma que la temperatura no suba por encima de los 5 °C. Se continúa añadiendo bromo, agitando continuamente, hasta que persiste el color del mismo y entonces se agrega un pequeño exceso. Se lava la solución etérea con solución de tiosulfato sódico al 5 % y después con agua destilada. El éter se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora. El residuo se recristaliza en éter de petróleo (p.e. 60 - 80) enfriando a 0 °C, se filtra a la trompa y se lava con éter de petróleo frío. Por concentración del líquido filtrada se obtiene un segundo precipitado de tetrabromoderivado.

El derivado tetrabromado después de cristalizado otras dos veces presenta un punto de fusión de 87,1 °C que coincide con el encontrado en la bibliografía de 87,3 °C (9)(10)(59).

Los rendimientos obtenidos con este procedimiento son bastante bajos, ya que nos es cuantitativo este método de separación. Así de la prueba nº 15 hemos obtenido un 12,43 % de alcohol linoleflico, siendo el rendimiento de este ensayo calculado en la tabla nº 8, de un 19,1 %. De la prueba nº 14, separamos en forma de derivado tetrabromado un 11,8 % de alcohol linoleflico, mientras que el calculado de los datos de la tabla nº 8 era el 18,06 %.

Este rendimiento tan bajo que se obtiene al separar el alcohol linoleflico, en forma de su derivado bromado, es fácil de explicar ya que el derivado bromado es soluble en el éter de petróleo.

f).- Ensayos realizados con ácidos grasos de aceite de soja.

En la tabla nº 9 están especificadas las condiciones experimentales a las que fueron efectuados los ensayos de hidrogenación de los ácidos grasos de aceite de soja, y los resultados de los análisis de los productos obtenidos.

Ya que se comprobó en los ensayos efectuados con ácidos grasos de aceite de algodón, que al hidrogenar productos poliinsaturados se consigue una mayor protección de los enlaces etilénicos aumentando la proporción de carbonato de cadmio, hemos realizado tres ensayos empleando un 7,5 % de carbonato de cadmio, diferenciándose entre si estas pruebas sólo en el tiempo de reacción (Pruebas 18, 19 y 20). De los resultados obtenidos en los análisis (Tabla nº 9) se observa que a medida que se prolonga el tiempo de reacción el índice de yodo va disminuyendo, al principio lentamente, obteniéndose al cabo de 120 minutos un producto en el cual la conversión en alcohol ha sido total pero el índice de yodo ha disminuido bastante con relación al original.

Tabla nº 9

Prb. nº	Catalizador %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	P atm.	Tiemp. min.	I.I	I.S	I.OH	Acdez %	
18	Cr-O-Cu	10	7,5	265	215	45	112	106	28,64	17,7
19	Cr-O-Cu	10	7,5	265	208	75	108	58	93,24	4,3
20	Cr-O-Cu	10	7,5	267	198	120	66	1,7202,00		0,8
21	Cr-O-Cu	10	3,75	265	201	60	96	94	39,7	15,1
22	Cr-O-Cu	10	3,75	268	199	120	87	14,1170,0		0,3
23	Cr-O-Cu	5	7,5	265	203	120	101	97,0	54,0	25,0
24	Cr-O-Zn	20	3,75	290	218	150	113,9	105,0	48,0	32,5
25	Cr-O-Cu	2								
	Cr-O-Zn	8	3,75	285	205	135	101	116,0	25,4	32,0
26	Cr-O-Cu	5								
	Cr-O-Zn	15	--	265	192	60	3,1	144,0	-	-
	Cr-O-Cu	10								
	CO ₃ Co	3,7	-	265	198	60	0,5	23,8	-	-

Al Objeto de poder comprobar la influencia de la proporción de carbonato de cadmio en la protección de los enlaces etilénicos de este producto hemos realizado dos ensayos en los cuales se han empleado solamente un 3,75 % de carbonato de cadmio (Pruebas 21 y 22), observandose que la disminución del índice de yodo es más acusada excepto en la prueba nº 22, en la cual se obtiene un índice de yodo más elevado que en la realizada en las mismas condiciones, pero con un 7,5 de carbonato de cadmio (Prueba nº 20) esto es debido a que en la prueba nº 20 se ha alcanza-

zado la reducción total del grupo carboxílico y en la nº 22 la reducción no ha sido total como lo indica el valor de su índice de saponificación.

Al emplear solamente un 5 % de cromito de cobre manteniendo un 7,5 % de carbonato de cadmio (Prueba nº 23), se ~~observa~~ que al cabo de 120 minutos de reacción se alcanza un índice de saponificación bastante alto, lo que indica que la reacción ha ido muy lenta.

También hemos ensayado el empleo de cromito de zinc junto al carbonato de cadmio (Prueba nº 24), observándose que aunque hemos empleado un 20 % de éste, la reacción va bastante lenta, por el contrario, el índice de yodo es elevado. Al objeto de acelerar la reacción, en la prueba nº 25, hemos empleado una mezcla de cromito de cobre y zinc (2 por ciento del primero y 8 % del segundo) no obteniéndose resultados prácticos en este sentido.

Tampoco hemos obtenido resultados satisfactorios empleando un 5 % de cromito de cobre y un 10 por ciento de cromito de zinc, (Prueba nº 26), sin utilizar nada de carbonato de cadmio, viéndose que se alcanza una saturación casi completa de los enlaces etilénicos. Lo mismo ocurre al emplear cromito de cobre junto a carbonato de cobalto (Prueba nº 27).

En la tabla nº 10 están consignados los rendimientos obtenidos en alcohol libre y total, saturación de enlaces etilénicos, reducción del grupo carboxílico y productos secundarios formados.

En esta tabla (Nº 10) se ha omitido los rendimientos de las pruebas 26 y 27 ya que en estas se ha obtenido alcoholes saturados.

Estos rendimientos se calcularon de igual forma que en los

Tabla nº 10

Prueba nº	Sat. etil. %	Enl. %	Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
18	9,65		45,6	18,4	45,1	0,5
19	12,91		70,5	44,4	69,6	0,9
20	46,8		99,1	96,1	97,0	2,1
21	21,3		52,1	18,9	51,7	0,4
22	29,9		92,6	79,0	86,4	5,0
23	18,5		50,6	25,7	50,1	0,5
24	8,1		46,3	22,85	44,05	2,2
25	18,6		40,9	12,1	39,2	1,7

ensayos de hidrogenación de aceite de orujo.

En la tabla nº 10 vemos, que al igual que ocurría en las pruebas efectuadas con ácidos grasos de aceite de algodón, se obtienen una protección de los enlaces etilénicos más elevada cuando se emplean cantidades de carbonato de cadmio del orden del 7,5 %, y al mismo tiempo se aumenta ligeramente la velocidad de la reacción, excepto en la prueba nº 22 en la que se redujo a la mitad la cantidad de cromito de cobre.

Identificación de los productos obtenidos.-

Las proporciones de los distintos alcoholes formados se determinaron siguiendo la misma marcha que en la parte relativa a

las pruebas realizadas con aceite de algodón.

Además, de los productos resultantes en los diversos ensayos se intentó aislar el hexabromoderivado del alcohol linolenílico, según la técnica de Kass y Burr (10), pero con resultado negativo, lo que indica que no se ha formado este alcohol triinsaturado o bien existe sólo en pequeñísimas cantidades, lo que no es de extrañar dado el bajo contenido (un 2 %) de ácido linoléico que existe en el aceite de soja.

En la tabla nº 11 hemos reseñado los resultados obtenidos con algunas de estas pruebas, dando los rendimientos en alcoholes saturados, olefíco y linoleílico.

Tabla nº 11

Prueba nº	Alcoh. Saturads %	Saturads I.I	Alcoh. no Satur. %	no Satur. I.I	% Total Alcoholes Sat.	Olefí. Olefí.	Linoleí. Linoleí.
18	20	20	80	127	15,8	56,36	27,84
19	24,4	31,5	75,6	127,8	16,3	57,42	26,28
19	17,1	14	82,9	126	14,7	58,2	27,1
21	24,2	14	75,8	117	20,7	60,7	18,6
23	23	30	77	122,3	15,8	62,26	21,94

En los productos obtenidos del ensayo nº 19 se han repetido los análisis dos veces con objeto de comprobar que se obtienen resultados reproducibles dentro de la aproximación que permite el método de separación empleado.

Puede observarse que los rendimientos en alcoholes olefí-
lico y linolefílico son bastante aceptables. La proporción de alco-
holes saturados es más baja que en las pruebas realizadas con los
ácidos grasos de aceite de algodón, siendo mayor la cantidad de
alcohol linolefílico obtenido. El alcohol linolefílico fué identi-
ficado de la misma forma que en las pruebas con aceite de algo-
dón, es decir, obteniendo el derivado tetrabromado.

g).- Pruebas realizadas con ácidos grasos de aceite de linaza.-

En la tabla nº 12, que a continuación se expone, están espe-
cificadas las condiciones experimentales a las que fueron efectua-
dos los ensayos realizados con este producto y los resultados ob-
tenidos en cada uno de los análisis.

Tabla nº 12

Prb. nº	Crom. Cu %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	Tiemp. min.	P atm.	I.I	I.S	I.OH	Acdez
28	10	3,75	264	60	200	110	85	76,8	14,5
29	10	3,75	265	120	195	93	9,7	195,0	3,5
30	10	7,5	264	40	202	145	81,1	61,8	12,8
31	10	7,5	264	60	198	105	20	181,2	2,5
32	5	3,75	265	150	199	68	60,3	100,4	8,0

Al igual que hemos hecho en la hidrogenación de los ácidos
grasos de algodón y soja, se ha estudiado la influencia de la pro-
porción de carbonato de cadmio en la protección de los enlaces

etilénicos durante la hidrogenación de este producto, para lo cual hemos realizado varias pruebas en las mismas condiciones, empleando en unas un 3,75 % de carbonato de cadmio (Pruebas 28 y 29) y en otras un 7,5 % (Pruebas 30 y 31). Se observa, que al aumentar la proporción de carbonato de cadmio al doble, manteniendo constante los otros factores (Pruebas 28 y 31) se aumenta notablemente la velocidad de la reacción; alcanzándose un índice de saponificación de 20, más de cuatro veces inferior al obtenido cuando se reduce a la mitad el porcentaje de carbonato de cadmio.

También se observa al aumentar la cantidad de carbonato de cadmio, que hay menos saturación de los enlaces etilénicos. Esta diferencia se hace notable cuando no ha avanzado mucho la reducción del grupo carboxílico. Así vemos que en las pruebas nº 28 se alcanzan unos índice de yodo y saponificación de 110 y 85 respectivamente, en contra de 145 y 81,5 que se obtienen en la prueba nº 30 la cual fué realizada con un 7,5 % de carbonato de cadmio.

Al emplear solamente un 5 % de cromito de cobre y un 7,5 % de carbonato de cadmio (Prueba nº 32) se obtienen resultados deficientes tanto en la saturación de enlaces etilénicos como en la reducción del grupo carboxílico.

En la tabla nº 13 hemos reseñado los rendimientos, deducidos de los análisis en alcohol libre, alcohol total, tanto por ciento de saturación de enlaces etilénicos, reducción del grupo carboxílico y productos secundarios formados.

Estos rendimientos han sido calculados de igual forma que en los casos anteriores.

Tabla nº 13

Prueba nº	Sat. etil. %	Enlac. Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
28	36,4	51,6	36,6	51,1	0,5
29	46,2	94,9	92,8	94,4	0,5
30	16,2	58,63	29,4	58,1	0,5
31	39,5	90,2	86,66	89,1	1,1
32	60,6	69,4	47,8	69,4	0,0

Vemos que en la hidrogenación de estos productos hay una mayor saturación de los enlaces etilénicos, es decir, que a medida que aumenta el grado de insaturación de los productos hidrogenados existe una mayor saturación, no obstante se obtienen productos con un índice de yodo bastante alto.

Identificación de los productos obtenidos.-

El índice de yodo de los alcoholes obtenidos, relativamente bajo, indica ya por si solo que el contenido de las mezclas en alcohol linolenílico debe ser escaso o nulo. De todos modos se confirmó esta suposición intentando la formación de un hexabromoderivado, en las diversas de alcoholes obtenidas, siguiendo la técnica de Kass y Burr (10) ya citada. Los resultados fueron negativos salvo en el caso del ensayo 30, de cuyo producto final se pudo aislar por bromación una pequeña cantidad de producto que funde a 170 °C, que coincide con el punto de fusión del hexabromoderivado del alcohol linolenílico, recogido en la literatura (10)(59).

Aunque según los autores citados el rendimiento en la obtención del hexabromoderivado no excede del 25 %, la cantidad obtenida por nosotros fué tan pequeña que podemos suponer que no existe prácticamente ningún alcohol linolenílico en la mezcla. Por lo tanto podemos aplicar la misma técnica de separación y el mismo sistema de calculos para determinar las proporciones de los alcoholes saturados, oleílico y linoleílico formados. Los resultados obtenidos están resumidos en la tabla nº 14 que a continuación se expone.

Tabla nº 14

Prueba nº	Alcoh. %	Saturados I.I	Alcoh. no sat. %	I.I	% Total	Alcoholes Sat. Oleíl.	Linol.
28	20,7	32	79,3	123	13,7	62,7	23,6
30	11,9	15	88,1	156	9,2	16,8	74,0
32	21,0	20	79,0	121	16,6	60,5	22,9

De esta tabla se deduce que las cantidades de alcoholes saturados son bajas en todas las pruebas. Siendo, por el contrario, importantes las cantidades obtenidas en alcohol oleílico y linoleílico.

En la prueba nº 30 la cantidad de alcohol linoleílico se eleva al 74 %. Este aumento es debido a que, como anteriormente hemos indicado, se comprobó la existencia de alguna cantidad de alcohol linolenílico y al hacer los calculos no ha sido tomada en cuenta y también a que el ácido linolénico existe^{te} en el producto inicial, sufre simultaneamente la reducción a alcohol y la sa-

turación de uno de sus dobles enlaces dando por consiguiente alcohol linoleílico. Además, en los cálculos se ha supuesto que el índice de yodo, de 156, corresponde sólo a la presencia de alcoholes oleílico y linoleílico, sin tener en cuenta que la pequeña cantidad de alcohol linolenílico existente contribuye de un modo notable a elevar dicho índice. Esto explica que se obtenga un rendimiento en alcohol linoleílico de 74 %, que es incluso superior al teórico procedente de la suma de los ácidos linoleico y linolénico contenidos en los ácidos grasos de partida.

h).- Pruebas realizadas con ácidos grasos isomerizados.-

Las pruebas de hidrogenación han sido efectuadas sobre ácidos grasos de soja y linaza conjugados artificialmente por medio de una isomerización alcalina a presión. La isomerización de estos ácidos grasos fué efectuada en el autoclave, trabajando con hidróxido sódico a 225 °C y a presiones del orden de las 25 atmósferas. Estas isomerizaciones se encuentran ampliamente descritas en la parte relativa a la isomerización alcalina (pag. 107, 113 Pruebas 2 y 20).

En la tabla siguiente se encuentran especificadas las características de los productos empleados en estas pruebas de hidrogenación.

Tabla nº 15

Producto	I.I	I.S	E ₁ %		% Conjugación		
			232m μ	268m μ	Dienos	Trienos	Total
Ac. Grasos soja	103	198	385	32	33,5	1,5	35,0
Ac. Grasos linaza	144,1	199	419	190	36,5	8,85	45,35

En la tabla nº 16, que a continuación se expone, se encuentran especificadas las pruebas de hidrogenación realizadas con estos productos y los resultados de los índices efectuados.

Tabla nº 16

Prb. nº	Product. isomer.	Crom. Cu %	CO ₃ Cd %	Temp. °C	P atm.	Tiemp. min.	I.I	I.S	I.OH	Acdz %
33	Ac. Gr. soja	10	7,5	265	209	60	100	68	78,5	6,7
34	Ac.Gr. linaza	10	7,5	266	205	60	117	47	122,5	2,5
35	"	10	3,75	265	199	60	73	50	102,9	1,0
36	"	10	3,75	265	192	120	66	1,3	205,3	0,3

El comportamiento de estos productos en la hidrogenación, en lo referente a la velocidad de la reacción, es casi idéntico al de las pruebas efectuadas con los mismos ácidos sin isomerizar. En cuanto a la protección de los dobles enlaces, se observa que el aumento de la proporción de carbonato de cadmio, al igual que en casos anteriores, lleva consigo una mayor protección de los enlaces etilénicos. Esta mayor protección de los enlaces etilénicos se pone de manifiesto al comparar las pruebas 34 y 35, las cuales fueron realizadas en las mismas condiciones con la única variación de que en una de ellas (la 34) se empleó un 7,5 % de carbonato de cadmio y en la otra un 3,75 % (la 35). En la prueba realizada con 7,5 % de carbonato de cadmio se alcanza un índice de yodo de 117 en contra de 73 que se obtiene en la prueba realizada con 3,75 por ciento.

En la tabla nº 17 se encuentran especificados los rendimientos obtenidos, en estas pruebas, en alcohol libre, alcohol total, saturación de los enlaces etilénicos, reducción del grupo carboxilo y productos secundarios formados.

Tabla nº 17

Prueba nº	Enl. Etilén. satur. %	Red. grupo -COOH %	Alcohol libre %	Alcohol total %	Productos secund. %
33	19,4	65,7	37,4	65	0,7
34	32,4	76,1	53,2	75,5	1,1
35	57,9	74,5	49,0	73,5	1,0
36	61,9	99,3	97,8	98,2	1,1

Los tantos por ciento de saturación de los enlaces etilénicos se calcularon, considerando el índice de yodo de los productos de partida, antes de ser isomerizados, ya que a los productos obtenidos después de la hidrogenación se les hizo el análisis espectrofotométrico, encontrándose que prácticamente había desaparecido toda la conjugación de los ácidos grasos tratados. Así en la prueba efectuada con ácidos grasos isomerizados de soja, que tenía para los dienos y trienos un valor de $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ de 385 y 32 respectivamente, se encontró después de la hidrogenación valores de extinción de 23,5 y 1,36 para los dienos y trienos respectivamente. Si empleamos los mismos coeficientes que para los ácidos grasos, es decir, 1150 y 2150 para los dienos y trienos respectivamente (faltan datos bibliográficos exactos de la extinción que pre-

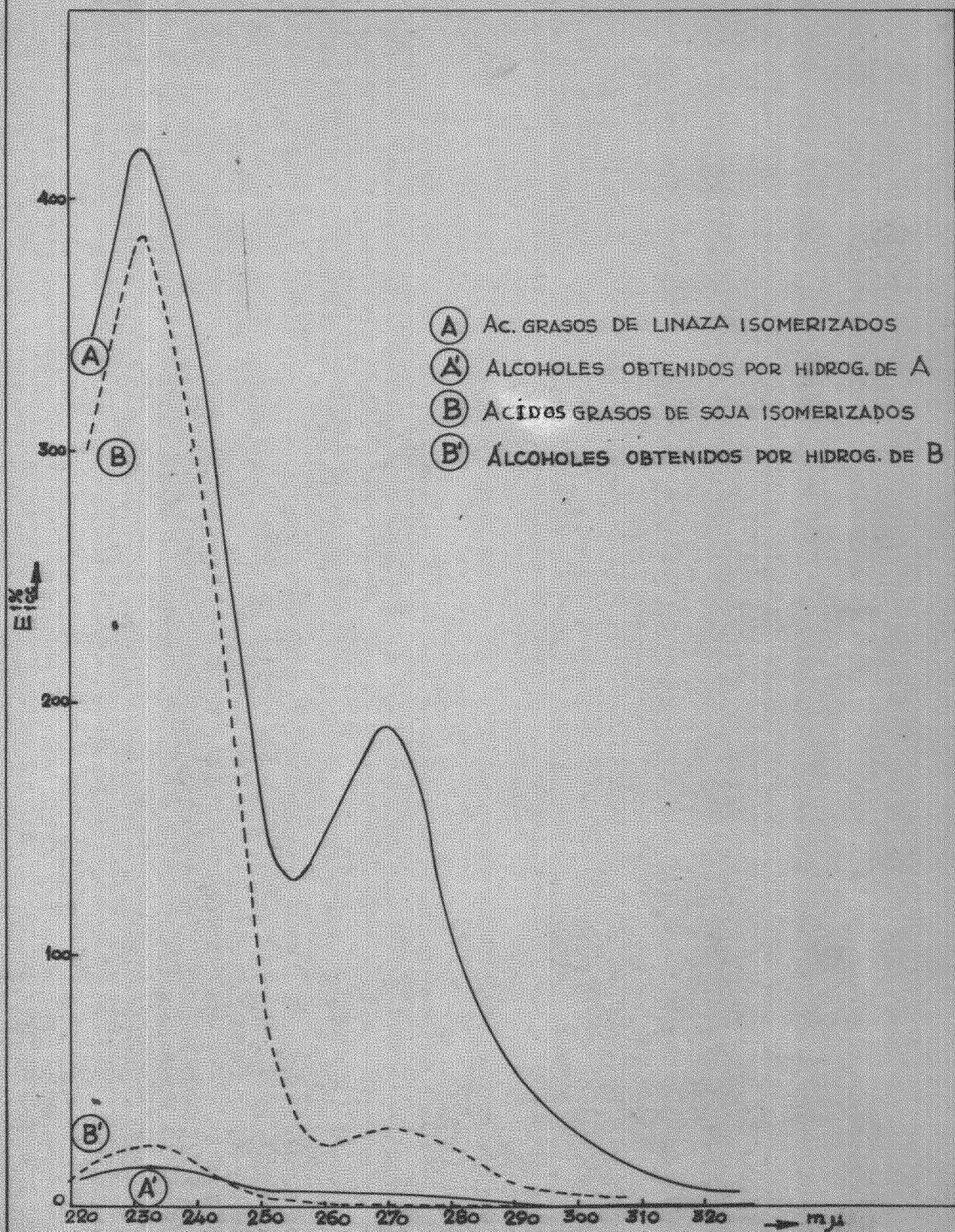


Fig. 5a.- Hidrogenación de ac. grasos isomerizados.

sentan los alcoholes), esto representa un 2,04 % de conjugación para los dienos y un 0,06 % para los trienos.

En la Figura nº 5a están representadas las curvas espectrofotométricas de los ácidos grasos isomerizados de linaza (Curva A) y Soja (Curva B) y las correspondientes a los alcoholes obtenidos a partir de estos ácidos en las pruebas 34 (Curva A') y 33 (Curva B').

Con los ácidos grasos de aceite de linaza, la desconjugación de los productos obtenidos es más acusada. Así en la prueba que se consiguió una protección mayor de los enlaces etilénicos (Prueba nº 34), los valores de la extinción se redujeron de 419 a 15,6 para los dienos y de 190 a 5,7 para los trienos, o lo que es lo mismo, de 36,5 y 8,85 por ciento de conjugación de dienos y trienos respectivamente, a 1,36 y 0,26 por ciento.

Así es que durante la hidrogenación a alcoholes, de los ácidos grasos conjugados artificialmente, se obtienen productos en los cuales se ha perdido casi totalmente la conjugación, siendo no obstante estos bastante insaturados como lo demuestra los índices de yodo obtenidos.

C.- Discusión de los resultados

=====

Las experiencias efectuadas demuestran que la hidrogenación con cromito de cobre del grupo carboxílico, a altas presiones, puede llevarse a cabo sin que tenga lugar una hidrogenación acusada de los enlaces etilénicos cuando se opera en presencia de carbonato de cadmio. Esta protección que ejerce el carbonato de cadmio

sobre los enlaces etilénicos, no es la misma en todos los casos sino que depende del grado de insaturación de los compuestos a hidrogenar, siendo necesarias proporciones mayores a medida que aumenta el grado de insaturación.

A continuación haremos un breve comentario sobre los resultados obtenidos con los distintos productos ensayados:

a).- Ensayos efectuados con ácido oleico.-

Los rendimientos obtenidos en la hidrogenación de este producto son casi cuantitativos, tanto en la conversión a alcohol como en la protección de los dobles enlaces etilénicos. Las condiciones óptimas, deducidas de los ensayos efectuados, han sido: presiones del orden de las 200 atmósferas, temperaturas de 265 °C, tiempos de 120 minutos y proporciones de catalizador de cromito de cobre y carbonato de cadmio de 10 y 3,75 % respectivamente. En estas condiciones se han obtenidos rendimientos en alcohol del 93 % y productos en los cuales se había respetado el doble enlace en un 98-99 %.

Al disminuir la cantidad de catalizador de cromito de cobre, hemos observado que la velocidad de la reacción disminuye notablemente pero no se produce una mayor saturación en los dobles enlaces del producto, es decir, se obtiene una menor conversión en alcohol, pero los productos tenían respetado casi totalmente sus enlaces etilénicos. Es de notar que cuando no se alcanza una conversión total en alcohol, la mayor parte del ácido ^{que} queda sin reducirse encuentra esterificado con los alcoholes formados. Una disminución de la proporción de carbonato de cadmio conduce a productos.

en los cuales ha tenido lugar una saturación de los dobles enlaces bastante apreciable y al mismo tiempo produce una disminución en la velocidad de la reacción.

La formación de productos secundarios en estas pruebas, es de alrededor de un 3 %.

b).- Ensayos efectuados con aceite de orujo y ácidos grasos de orujo y oliva.-

La hidrogenación de estos productos la hemos realizado en las condiciones óptimas deducidas de los ensayos efectuados con el ácido oleico, es decir, empleando un 10 % de cromito de cobre y un 3,75 % de carbonato de cadmio.

Con los ácidos grasos de aceite de orujo se vé que la reacción es un poco más lenta que con el ácido oleico. Obteniéndose los mejores resultados a los 150 minutos de reacción; en estas condiciones se obtienen conversiones en alcohol del 93 % y saturaciones del doble enlace del 8,5 %.

Con el aceite de orujo el proceso es más lento que con los ácidos grasos, pues es necesario mantener la reacción 200 minutos para obtener rendimientos en alcohol del 83 %, obteniéndose, si embargo, productos en los cuales solo había habido una saturación del 2 %.

Los ácidos grasos de aceite de oliva se comportan de una manera semejante al ácido oleico, obteniéndose rendimientos en alcohol casi iguales a los obtenidos, en el mismo tiempo, con el ácido oleico, pero en los productos obtenidos se ha producido una saturación del 8,4%. Esta mayor saturación puede ser debida a que

el ácido linoleico que contiene este producto, haya sido atacado más fácilmente.

La formación de productos secundarios en estas pruebas, oscila entre el 0,6 y el 5 %.

c).- Ensayos efectuados con ácidos grasos de aceite de algodón.-

Con este producto hemos llevado a cabo ensayos de hidrogenación en las mismas condiciones que para el ácido olíco, es decir, Empleando un 10 % de cromito de cobre y un 3,75 % de carbonato de cadmio. En estas condiciones hemos realizado varios ensayos, observándose que a medida que se prolonga el tiempo de la reacción se va alcanzando una conversión mayor en alcohol, pero al mismo tiempo los productos obtenidos son más saturados. En estas pruebas hemos conseguido rendimientos en alcohol del 96 %, en 120 minutos, y productos en los cuales se ha saturado un 31 % de los dobles enlaces.

Con el fin de obtener productos en los cuales hubiera un tanto por ciento menor de saturación, hemos efectuado ensayos en los cuales se aumentó la cantidad de carbonato de cadmio del 3,75 % al 7,5 %. En estas condiciones hemos obtenido rendimientos en alcohol del 94 % y productos con sólo un 15 % de saturación de los enlaces etilénicos. Así vemos que al aumentar la proporción de carbonato de cadmio se consigue una mayor protección de los enlaces etilénicos.

El aumento de la proporción de cromito de cobre, del 10 al 15 por ciento, conduce a un incremento de la velocidad de la reacción, pero al mismo tiempo los alcoholes obtenidos son bastante

más saturados que en el caso de las pruebas anteriores.

El trabajar a presiones y temperaturas inferiores a las fijadas conduce, en ambos casos, a una disminución en la velocidad de la reacción y al mismo tiempo se obtienen productos con mayor grado de saturación.

En la mayor parte de estos ensayos hemos determinado la proporción aproximada de los distintos alcoholes formados en la hidrogenación, viendo que se obtienen rendimientos del 57-70 % de alcohol oleílico y del 3,5-19,1 % de alcohol linoleílico. El alcohol linoleílico fué identificado mediante el punto de fusión de su correspondiente derivado tetrabromado.

d).- Ensayos efectuados con ácidos grasos de aceite de soja.-

Al igual que en las pruebas efectuadas con ácidos grasos de aceite de algodón, hemos puesto de manifiesto la influencia que ejerce la proporción de carbonato de cadmio en la protección de los enlaces etilénicos durante la hidrogenación. Observándose que al aumentar la proporción de este, del 3,75 al 755 %, no solo hay una mayor protección de los enlaces etilénicos sino que al mismo tiempo se aumenta la velocidad de la reacción. En estos ensayos se consiguen conversiones en alcohol que varían del 52 al 99 Por ciento, obteniéndose productos en los cuales había habido una saturación del 9 al 29 %.

Al disminuir la proporción de cromito de cobre del 10 al 5 por ciento, hemos observado que la velocidad de la reacción disminuye notablemente, no produciéndose, sin embargo, una mayor saturación de los enlaces etilénicos.

El empleo de cromito de zinc junto con carbonato de cadmio

nos ha dado muy buenos rendimientos para la protección de los enlaces etilénicos durante la hidrogenación, pero la reacción, con este tipo de catalizador, va muy lenta y requiere además grandes porcentajes del mismo. Al objeto de incrementar la velocidad de la reacción hemos ensayado también mezclas de cromito de cobre y zinc junto con carbonato de cadmio, no obteniendo resultados satisfactorios. El empleo de una mezcla de cromitos de cobre y de zinc (5 y 10 % respectivamente) sin la adición de carbonato de cadmio, nos ha conducido a productos saturados casi totalmente. Llegándose al mismo fin al emplear cromito de cobre junto a carbonato de cobalto.

En estos ensayos hemos determinado la proporción aproximada de los distintos alcoholes formados durante la hidrogenación, viendo que se producían cantidades de alcoholes saturados que variaban del 15 al 20 % según las pruebas. El alcohol oleílico se obtiene en proporciones que oscilan del 56 al 62 por ciento, siendo las obtenidas en alcohol linoleílico del orden del 19 al 28 %.

La formación de productos secundarios (probablemente hidrocarburos) en la hidrogenación de este producto es bastante baja, no rebasando nunca el 1 - 2 por ciento.

e).- Ensayos efectuados con ácidos grasos de aceite de linaza.-

En la hidrogenación de este producto se ha puesto también de manifiesto la notable influencia que ejerce la proporción de carbonato de cadmio tanto en la protección de los enlaces etilénicos como en la velocidad de la reacción. Así hemos realizado pruebas empleando un 3,75 % y un 7,5 % de carbonato de cadmio, observan-

dose que se alcanza casi la misma conversión en alcohol, en 60 minutos, empleando un 7,5 % de carbonato de cadmio que cuando se emplea un 3,75 % y se mantiene la reacción durante 120 minutos. Asimismo son notables las diferencias en cuanto a la protección de los enlaces etilénicos.

Empleando sólo un 5 % de cromito de cobre, al igual que en casos anteriores, la velocidad de la reacción disminuye grandemente, siendo necesario prolongar considerablemente el tiempo de reacción para obtener conversiones en alcohol aceptables. Esta prolongación del tiempo lleva consigo el que se obtengan productos bastante saturados.

Al igual que en casos anteriores hemos determinado la proporción de los distintos alcoholes formados durante la hidrogenación. Encontrándose que el alcohol linolenílico no se obtiene en cantidades apreciables siendo por el contrario abundantes las cantidades de alcoholes oleílico y linoleílico formadas. Los alcoholes saturados se producen en proporciones que oscilan entre el 9 y el 16 %. La pequeña proporción de alcohol linolenílico existente se debe a que al ser atacado uno de los dobles enlaces del ácido o del alcohol linolénico conduce a la formación de ácido o alcohol linoleico.

f).- Ensayos efectuados con ácidos grasos conjugados.-

Con ácidos grasos de soja y linaza, conjugados artificialmente por medio de isomerizaciones alcalinas a presión, hemos efectuado ensayos observando que estos productos se comportan, en cuanto a la velocidad de la reacción y a la protección de los enlaces

etilénicos de una manera análoga a los mismos productos sin isomerizar. También el aumento de la cantidad de carbonato de cadmio ejerce una gran influencia sobre la protección de los enlaces etilénicos. Así en la hidrogenación de ácidos grasos de linaza, esta diferencia llega a hacerse de un 25,5 %, es decir, que ^{en} la prueba realizada con menor cantidad de carbonato de cadmio (3,75 por ciento) se produce un 25,5 % más de saturación que en la que se aumentó la proporción de este producto (7,5 por ciento).

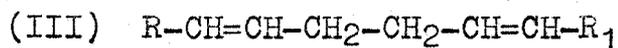
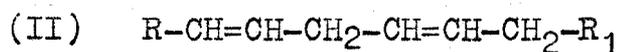
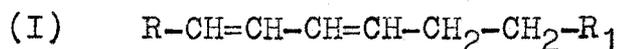
Al mismo tiempo hemos observado que durante la hidrogenación, los productos pierden casi toda la conjugación de sus dobles enlaces obteniéndose, no obstante, índices de yodo bastante altos. Esto demuestra que se ataca preferentemente uno de los dobles enlaces conjugados.

II PARTE

III.-INFLUENCIA DE LA PRESION EN LAS REACCIONES DE ISOMERIZACION

Generalidades sobre la isomerización de los ácidos grasos

El término " isómero " se aplica generalmente a aquellos compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero que difieren por lo menos en una de sus propiedades físicas o químicas. Los ácidos grasos no saturados presentan tanto la isomería de posición como la geométrica, de modo que el número de isómeros posibles de un ácido etilénico determinado es a veces bastante elevado. Prescindiendo de la isomería cis-trans, que sólo juega un papel secundario en nuestro trabajo, los isómeros de posición de un ácido monoinsaturado (caso más sencillo) corresponden teóricamente a las diversas posiciones del doble enlace con relación al grupo carboxilo. En el caso que existan dos dobles enlaces, las posibilidades de isomería aumentan grandemente, sobre todo si se consideran además las estereoisomerías. Sin embargo, las posiciones relativas de los dobles enlaces que pueden considerarse como esencialmente distintas, en cuanto a su capacidad de reacción, se reducen a las tres siguientes:



Naturalmente, en los ácidos con tres dobles enlaces existen muchas más posibilidades de isómeros de posición, para la mayoría de los cuales existen además ocho formas estereoisómeras pero, como en el caso anterior, los diversos tipos de isómeros de posición pueden reducirse a los siguientes.

- (IV) $R-CH=CH-CH=CH-CH=CH-R_1$
- (V) $R-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-R_1$
- (VI) $R-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-R_1$
- (VII) $R-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-R_1$
- (VIII) $R-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH=CH-R_1$
- (IX) $R-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-R_1$

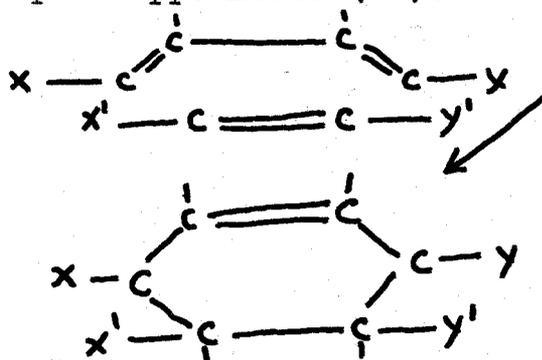
En (I) y (IV) todos los dobles enlaces están conjugados. En los tipos (II) y (V), los dobles enlaces están separados por grupos metilénico que presentan una gran reactividad debido a su posición, y en (III) y (VI) los dobles enlaces están totalmente aislados. Los tipos (VII), (VIII) y (IX) son mixtos y poseen algunas de las cualidades anteriores. La diferencia fundamental entre un doble enlace aislado y otro en la posición 2, 3 con respecto a un segundo doble enlace (Tipos II y V), es la facilidad con que en estos puede desplazarse el hidrógeno para dar un sistema conjugado mientras que en los tipos (III) y (VI) es preciso un desplazamiento inicial mayor o un número mayor de desplazamientos 1,3. En los tipos mixtos, esta facilidad para la conjugación se presenta en (VII) para dar un sistema triénico y en (IX) para crear un sistema diénico pero no en (VIII) cuya conjugación diénica no puede incrementarse por un sencillo desplazamiento.

La isomerización se ha estudiado en estos últimos años con gran intensidad con el fin de obtener aceites conjugados artificialmente, Ya que el desplazamiento de los dobles enlaces a sistemas conjugados aumenta notablemente las propiedades secantes de los aceites, debido a que estos sistemas, por sus características

químicas especiales, favorecen extraordinariamente la formación de películas secas. Así para la formación de moléculas dimeras se requiere la presencia de enlaces conjugados en uno de los ácidos. Por otra parte la posibilidad de analizar los ácidos grasos poliinsaturados, basandose en las propiedades espectrofotométricas de los isómeros conjugados obtenidos durante la isomerización alcalina de aquellos, ha contribuido también en gran manera al estudio de este tipo de reacciones durante los últimos años. A continuación vamos a hacer una breve exposición del mecanismo del secado y del análisis espectrofotométrico.

Mecanismo del secado.-

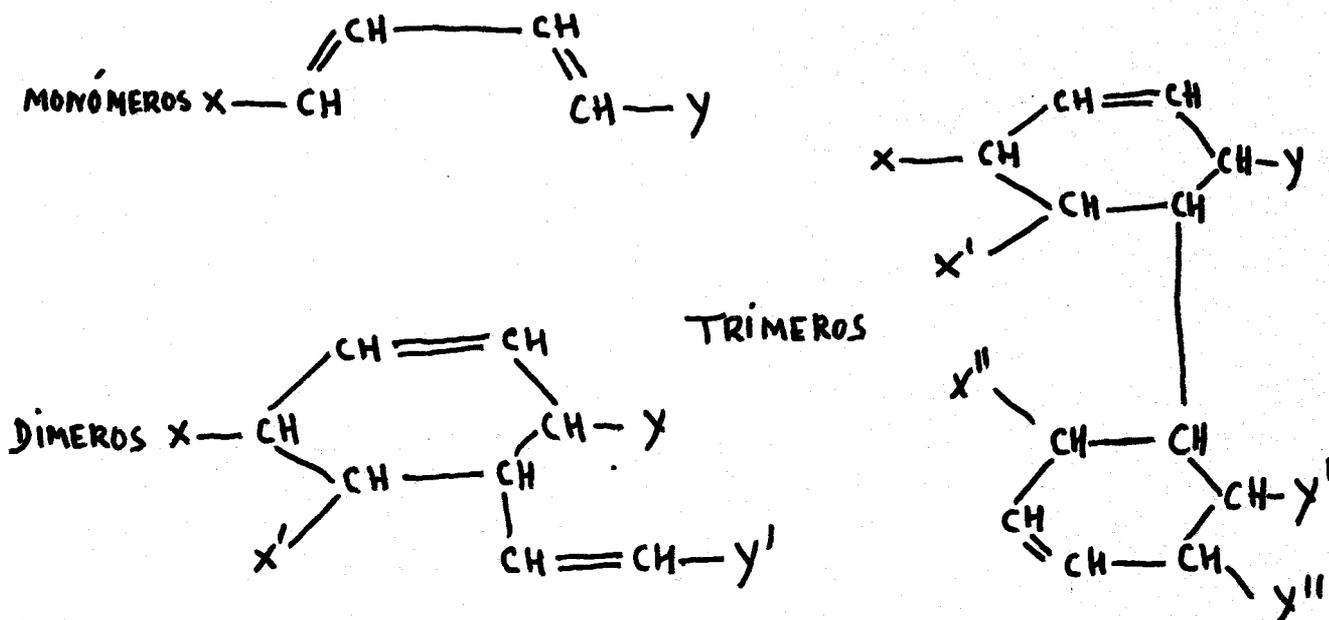
El mecanismo por el cual se forman moléculas dimeras en los aceites secantes, ha sido objeto de muchas investigaciones. Se admite generalmente, que los radicales de ácidos grasos en los aceites poliinsaturados están unidos predominantemente por enlaces carbono-carbono, establecido por la reacción de Diels-Alder, tal como fué propuesta por Kappelmeier (62).



Es de hacer notar que la unión de los radicales de ácidos grasos por este mecanismo, requiere la presencia de dobles enlaces conjugados en uno de ellos. Por eso en los casos de aceites

Que no poseen dobles enlaces conjugados, es necesario somerterlos a una isomerización preliminar para conseguir la conjugación.

Un mecanismo similar al que se esquematiza a continuación, puede ser que ocurra para la formación de dímeros y trímeros:



Bradley (63) ha aplicado específicamente a los aceites secantes la teoría de la funcionalidad, previamente elaborada por Carothers (64) Kienle y Col. (65). Con ello se ha aclarado mucho el fenómeno de la polimerización. De acuerdo con esta teoría, las reacciones que ocurren en la polimerización no son muy diferentes de las que ordinariamente tienen lugar entre los compuestos orgánicos.

Según ésta, en las moléculas de sustancias polimerizables, los grupos que son activos o capaces de unirse para formar polímeros, son denominados funcionales (66). Los compuestos con un sólo grupo de estos se llaman monofuncionales, con dos bifuncio-

nales etc.

Por lo tanto dos moléculas monofuncionales que se han unido para formar un dímero, son incapaces de reaccionar posteriormente, ya que todos los grupos funcionales han desaparecido en la unión. En el caso de los compuestos bifuncionales, un grupo de cada molécula desaparece en la reacción, pero dos grupos quedan libres, dando al dímero el valor de un compuesto bifuncional. De esta forma en cada reacción sucesiva, el polímero continúa siendo bifuncional, a no ser que ocurra una ciclización para reducir la funcionalidad a cero. Los compuestos bifuncionales son capaces de crecer linealmente pero no en las tres dimensiones que forman la estructura entrelazada de los polímeros sólidos. Los polímeros lineales son generalmente líquidos, fusibles y solubles en los disolventes ordinarios.

Si el compuesto tiene una funcionalidad de tres o más, entonces puede haber un aumento progresivo de la funcionalidad del polímero durante la polimerización; en estos compuestos la polimerización resulta rápidamente en cruces tridimensionales entre las cadenas moleculares, para formar una estructura rígida de muy alto peso molecular. Los polímeros de esta estructura son sólidos, infusibles e insolubles en líquidos orgánicos ordinarios.

En esta ligera exposición de la teoría del secado hemos puesto de manifiesto la conveniencia de que en los aceites secantes existan sistemas de dobles enlaces conjugados, para que puedan fácilmente formar una película dura. Ahora bien, en nuestro país escasean los aceites ricos en componentes conjugados, por lo que

es de gran interés técnico y económico, el estudiar la aplicación a los aceites disponibles en España, de aquellos procesos que permitan incrementar el grado de conjugación, con objeto de convertirlos en productos con propiedades secantes.

Análisis espectrofotométricos.-

Cuando la luz pasa a través de un medio, emerge con una energía menor que la incidente. Parte de la energía es dispersada por la superficie o en el interior del medio, parte es reflejada y parte es absorbida. Esta radiación absorbida es de gran interés ya que está íntimamente relacionada con la estructura y concentración del medio absorbente. Esta absorción tiene lugar con mayor o menor intensidad en todas las regiones del espectro, pero el intervalo de longitudes de onda que presenta un particular interés es el 200 a 350 $m\mu$, o sea, en la región del ultravioleta.

La absorción de una sustancia determinada puede ser, en un amplio intervalo, independiente de la longitud de onda, pero lo más frecuente es que presente una "absorción selectiva" que, en determinadas longitudes de onda es especialmente intensa y determina una o varias "bandas de absorción". La posición de esta banda en el espectro es característica para determinados agrupamientos atómicos específicos (grupos cromóforos) que se pueden determinar así cualitativamente.

La determinación cuantitativa se basa en la conocida ley de Lambert-Beer sobre la absorción de la luz:

$$\text{Log } I_0 / I = K c d$$

donde es

I_0 = Intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda

I = Intensidad de la luz transmitida

c = Concentración

d = Espesor del medio en centímetros

K = Coeficiente de extinción específico

K es un coeficiente característico de la sustancia y su valor depende de la-s unidades en que exprese la concentración. Si esta viene dada en grs. por 100 ml. de solución se acostumbra a emplear la expresión $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, que es la que vamos a utilizar nosotros.

Los valores de $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ varían con la longitud de onda. Si se toman en ordenadas los valores de estos coeficientes y en abscisas las longitudes de onda se obtiene una curva que es el espectro de absorción de la sustancia.

En la Figura nº 6 están reunidos los espectros de absorción de los diversos tipos de ácidos grasos (67). Por encima de los 200 $m\mu$, la absorción debida al grupo carboxílico de los ácidos saturados es muy pequeña mientras que la introducción de un segundo grupo cromóforo, como es el doble enlace del ácido oleico aumenta la absorción. El isómero trans, ácido elaidínico, presenta en la misma región una absorción similar a la del ácido oleico pero desplazada unas 5 $m\mu$ hacia las longitudes de onda más largas. La presencia de un grupo hidróxilo- ácido ricinoleico -, de dos o tres dobles enlaces aislados- ácidos linoleico y linólico -

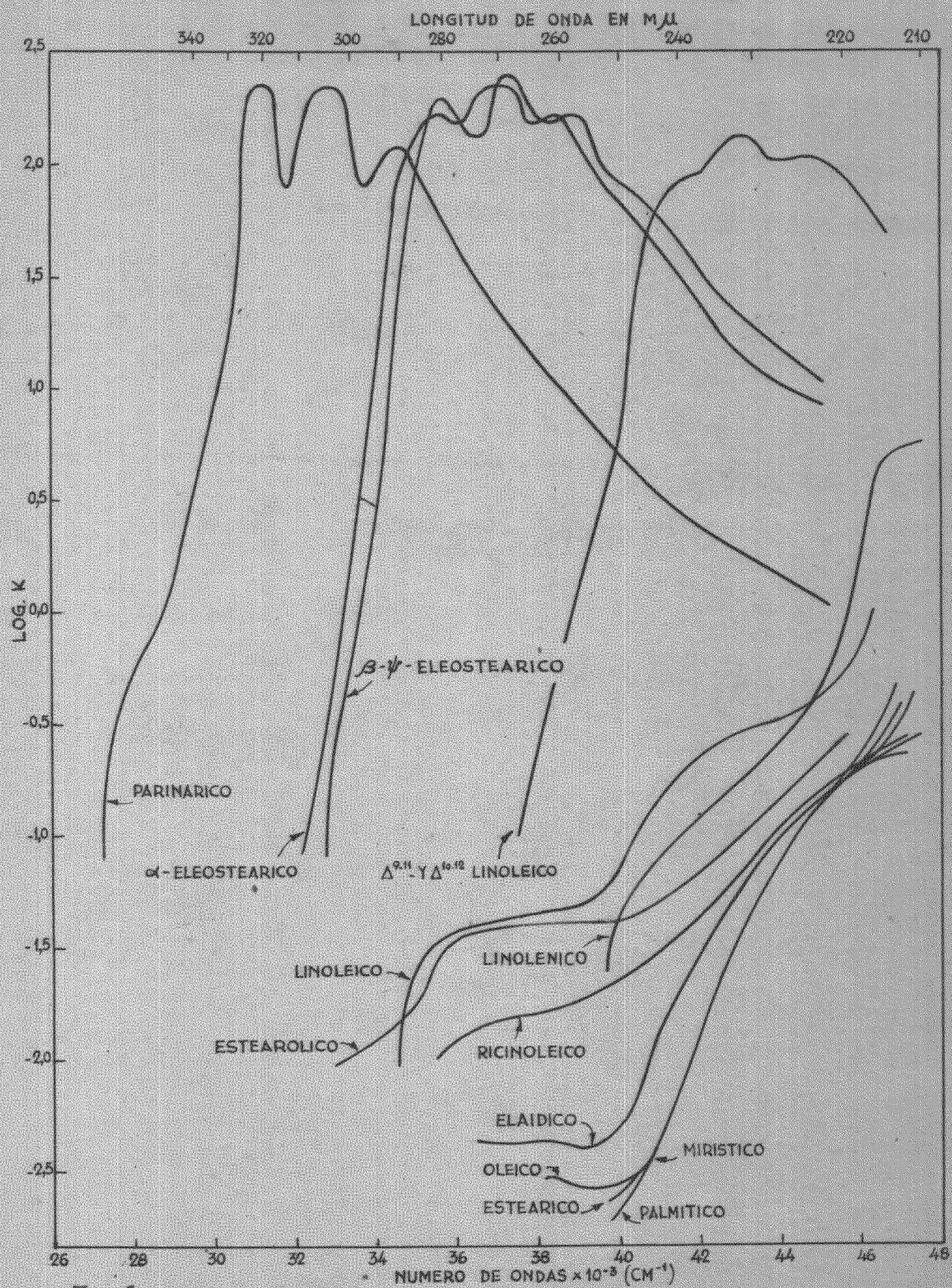


FIG. 6

⑥ bien de un triple enlace- ácido estearólico- hace que absorción aumente, pero manteniendose siempre en el mismo orden de magnitud que en los ácidos saturados. Un segundo grupo con espectro de absorción totalmente diferente, lo forman aquellos ácidos que contienen dobles enlaces conjugados en la molécula. La presencia de tales sistemas conjugados no sólo aumenta la absorción de un modo notable, sino que hace que aparezcan bandas de absorción perfectamente diferenciadas y características de los diversos tipos de conjugación. En la tabla siguiente estan recogidas, para los diversos ácidos poliinsaturados conjugados, la posición de la banda principal, de las tres que suelen presentarse en cada sistema.

Tabla

<u>Acido</u>	<u>Sistema conjugado</u>	<u>Banda principal</u>
9, 11- y 10,12- linoleico	2	232 m μ
α - eleosteárico (cis- 9, 11, 13-octadecatrienoico)	3	270,5 m μ
β - eleosteárico (trans- 9, 11, 13-octadecatrienoico)	3	268 m μ
Pseudo-eleosteárico (10, 12, 14- octadecatrienoico)	3	268 m μ
parinárico (4, 9, 11, 13, 15-octadecatetraenoico)	4	315 m μ

Comparando las bandas de los ácidos α y β eleosteáricos, se aprecia la influencia de la isomería cis-trans sobre la posición del máximo. Esta influencia no se limita a la posición sino también al valor de los coeficientes de extinción, que difieren li-

geramente de una configuración a otra. Los ácidos insaturados naturales son todos cis, pero los obtenidos artificialmente, conjugados o no, presentan diversas configuraciones que dependen del tratamiento químico aplicado y del material de partida. Esto hace que los espectros de absorción de los ácidos conjugados obtenidos por isomerización catalítica y alcalina, no coincidan exactamente con las curvas representadas en la figura nº 6 aunque, prácticamente, la posición de las bandas principales sea la misma.

Después de esta breve exposición de las aplicaciones más importantes de las reacciones de isomerización, bien sea con fines analíticos o para mejorar las cualidades secantes de los aceites, vamos a estudiar con detalle los procesos utilizados para conseguir ácidos grasos conjugados a partir de los poliinsaturados que existen en la naturaleza.

Son numerosísimos los métodos conocidos actualmente para producir los diversos tipos de isomerizaciones mediante el empleo de diversos catalizadores, o bien en el transcurso de los diversos procesos químicos a que se someten los ácidos grasos. Así se ha demostrado que la adición de halógeno origina frecuentemente un desplazamiento de la insaturación en el sentido de aumentar la conjugación, que se incrementa además al separar el hidrácido y crear nuevos dobles enlaces. Igualmente es de antiguo conocido el desplazamiento de los dobles enlaces durante la hidrogenación e incluso por los catalizadores metálicos de esta (Pt, Pd, Ni etc) cuando se opera en atmósfera inerte a elevada temperatura. Algunos catalizadores de elaidización, como el anhídrido sulfuroso,

también originan emigración de los dobles enlaces cuando se trabaja a elevadas temperaturas y bajo presión. La isomerización se ha comprobado también en diversos procesos tales como la deshidratación, soplado, autooxidación e incluso en el tratamiento de los aceites vegetales con ciertas tierras decolorantes. El mecanismo de estas reacciones es siempre complicado y totalmente desconocido en muchos casos. En las isomerizaciones se originan una mezcla de numerosos isómeros, por lo general difíciles de separar, y cuya constitución tampoco puede determinarse fácilmente por los métodos analíticos usuales.

Los métodos más importantes de isomerización a sistemas conjugados son la isomerización alcalina y la catalítica. El primer método es el de mejores resultados, pero tiene el inconveniente que solamente es posible obtener ácidos grasos, los cuales para poder ser utilizados posteriormente requieren una esterificación. Con el segundo, es posible obtener ésteres isomerizados pero se alcanzan porcentajes de conjugación mucho más inferiores que en la isomerización alcalina.

Estos dos métodos de isomerización serán estudiados ampliamente, a continuación por ser el objeto de nuestro trabajo.

1.- ISOMERIZACION CATALITICA

A.- Estudio Bibliográfico

Está perfectamente demostrado que durante la hidrogenación catalítica de aceites que contienen en su molécula los radicales oleico, linoleico o linolénico, se pueden producir una serie muy variadas de transformaciones que conducen a la formación de ácidos conocidos con el nombre de ácidos isocoleicos y isolinoleicos.

Así Moore en 1.919 (68) examinando oleato de metilo parcialmente hidrogenado en presencia de paladio y níquel, encontró que el ácido isocoleico formado estaba constituido por una mezcla de isómeros de posición 9:10, 10:11, 11:12 y que los estereoisómeros también estaban presentes.

Los trabajos de Moore fueron confirmados posteriormente por Hildich, Vidyardhi y Waterman (69)(70)(71) que además establecieron que la producción de estos ácidos isocoleicos es máxima en condiciones de hidrogenación selectiva, es decir, cuando la temperatura u la concentración de catalizador son elevadas y la agitación reducida. (72)(73).

En 1.929 Waterman y Col. (74)(75) calentando aceite de soja y linoleato de etilo durante varias horas a 250 °C, en presencia de un catalizador de níquel, observaron un aumento del índice de refracción de los productos primitivos y una disminución del índice de yodo.

Radlove y Col. (76) utilizando catalizadores de níquel sobre carbón activo del tipo Nuchar, obtuvieron isomerizaciones de aceite de linaza y soja del orden del 33 %, después de varias horas

de calefacción en presencia de un 9 % de níquel en el aceite. Estos autores atribuyeron la actividad del catalizador "carbón níquel" a su cualidad de ser un aceptor de hidrógeno (77).

Masuno y Col. (78) repitieron las experiencias de Radlove con aceite de soja pero no pudieron obtener más que un 20-22 por ciento de productos isomerizados.

Rigamonti (79)(80) realiza pruebas de isomerización con aceites de pepitas de uva y soja, empleando distintos catalizadores de níquel. Obtiene los mejores resultados empleando como catalizador níquel Raney.

Catravas (81) emplea níquel sobre kieselgur y sobre carbón activo. Trabajando con aceite de linaza refinado, en atmósfera de gas carbonico a 180 °C y con un 2,5 % de catalizador (expresado en níquel), observa que realizando varias pruebas en las mismas condiciones y sólo variando el carbón del soporte del catalizador, obtiene resultados muy diversos. Al analizar estos carbones observó que el más activo para la isomerización contenía un 1,22 por ciento de azufre, y los otros, cantidades que variaban de 0,16 al 0,25 por ciento. Para comprobar la influencia en el contenido de azufre prepara varias muestras sobre distintos soportes precipitando nitrato de níquel, químicamente puro, y a partir de estas prepara muestras conteniendo respectivamente el 0,5 - 1;0-1,5-2,0 por ciento de azufre en el catalizador antes de ser reducido. La preparación de estas muestras fué efectuada añadiendo la cantidad correspondiente de una solución de sulfato de níquel, después de la precipitación y antes de la reducción, haciendo una

pasta homogénea y secando en la estufa. Después de efectuadas las pruebas de isomerización con aceite de linaza refinado, llega a la conclusión de que la adición de pequeñas cantidades de azufre al catalizador aumentan la actividad isomerizante de este, alcanzando un máximo cuando la cantidad de azufre es del orden del 1 al 1,5 por ciento; por encima de esta cantidad el catalizador se hace menos activo.

Catrasvas estudia también la isomerización que se produce durante la hidrogenación. Así hidrogena aceite de linaza empleando como catalizador níquel sobre kieselgur, preparado a partir de nitrato de níquel exento de azufre, llegando a la conclusión de que hay, en efecto, una conjugación que se produce durante la hidrogenación y que esta isomerización llega a un máximo de 3,7 por ciento en diecisiete a los 20 minutos de hidrogenación. Para medir el porcentaje de dobles enlaces conjugados, utiliza el método espectrofotométrico, que considera mucho más preciso que la valoración química basada en la reacción de Diels y Alder (condensación con anhídrido maleico) (82) y más cuando este último método no permite hacer una discriminación entre los sistemas di y trietilénicos conjugados.

Con respecto al mecanismo de la isomerización, parece ser que tiene una influencia muy marcada el peso molecular de la materia a isomerizar. Así Radlove y Col. (83) estudian la isomerización de distintos derivados de ácidos grasos de linaza empleando como catalizador níquel sobre carbón activo, y observan que a medida que aumenta el peso molecular del derivado disminuye la conjuga-

ción. En la tabla siguiente se ven los resultados obtenidos:

<u>Derivado</u>	<u>% Conjugación</u>
Metil éster	46
Gliceril éster	33
Pentaeritritil éster	10
Glicérido polimerizado	0,9

Se ve perfectamente que con ésteres metílicos de linaza se obtiene un 46 por ciento de conjugación y sin embargo con el pentaeritritil éster, por ejemplo, se obtiene sólo un 10 por ciento.

A parte de los catalizadores a base de níquel se han ensayado infinidad de catalizadores de otros tipos. Así Turk y Boone (84) han ensayado óxidos de aluminio, cobre, cromo, etc. pero sin obtener resultados apreciables. Con alúmina activada, calentando ácidos grasos de linaza a 250 °C en atmósferas de nitrógeno con agitación, durante 4 horas, obtuvieron un 35 por ciento de conjugación.

Pestener y Tschinkel (85) probaron que una isomerización del 3-4 por ciento se produce durante la polimerización del aceite de linaza a 285 °C bajo vacío.

Catravas y Knafo (86) confirmaron, por el examen de los espectros de absorción, una producción del 13 por ciento de enlaces etilénicos conjugados durante la oxidación por oxígeno de ácidos grasos de aceite de linaza a la temperatura de 80 °C y también a más baja temperatura (30 °C) en presencia de rayos ultravioleta.

Kass y Burr (87) emplearon el selenio, calentando aceites y

utilizando selenio como catalizador, pero sin obtener buenos rendimientos.

Skellon (88) emplea selenio también como catalizador en la isomerización cis-trans de ácidos grasos conjugados.

Turk y Boone (89) emplean silicato de magnesio pero sin obtener tampoco grandes rendimientos. Asimismo con silicatos de níquel o cobalto isomerizan aceites de linaza, soja, algodón y girasol a una temperatura no superior a 140 °C y no excediendo del 10 por ciento de catalizador metálico (90).

B.- Parte Experimental

=====

Todas las pruebas han sido efectuadas en un autoclave oscilante de acero inoxidable, el cual fué descrito en la parte relativa a alcoholes grasos. En todos estos ensayos se ha utilizado nitrógeno purísimo, exento de oxígeno, tanto para suministrar presión a las pruebas como para mantener una atmósfera inerte en aquellas que han sido realizadas a presión ordinaria.

1.- Preparación de los ácidos grasos de linaza y Tung.-

Se han obtenido por saponificación en frío con hidróxido potásico disuelto en metanol hasta solución homogénea. Los jabones formados se rompen con ácido clorhídrico (10 por ciento), y se extraen con éter sulfúrico, que se elimina al vacío.

2.- Preparación de los catalizadores.-

Los catalizadores empleados en estas pruebas han sido: níquel reducido sobre carbón activo, formiato de níquel reducido sobre ácidos grasos, aceites de oliva o orujo y níquel Raney. Estos han sido preparados de la forma siguiente:

a).- Níquel reducido sobre carbón activo.- 100 grs. de carbón activo fueron empapados con 116 grs. de nitrato de níquel hexahidratado disueltos en 160 cc. de agua. Agitando, fué añadida una solución de 68 grs., de carbonato amónico en 400 cc. de agua. El producto obtenido se filtró, se lavó sobre el filtro con agua destilada, se secó en la estufa a 105 °C y fué reducido durante dos horas a 360 °C en corriente de hidrógeno.

b).- Formiato de níquel.- Se redujo manteniéndolo en suspensión en la grasa mediante una enérgica agitación y haciéndole pasar una corriente de hidrógeno constante a 240 °C durante una hora. Se dejó enfriar, pasándole hidrógeno, hasta que llegó a 70 °C, entonces se pasó a una cápsula para que se enfriara y decantara el níquel metálico. Una vez frío y separada en la parte inferior la capa más rica en níquel, se tomó ésta pulverizándola para obtener un producto lo más homogéneo posible y se determinó la riqueza en níquel del catalizador. En todas las pruebas comparativas se empleó el mismo catalizador, es decir, que el catalizador empleado contenía el mismo tanto por ciento de grasa hidrogenada al objeto de poder eliminar la influencia del soporte.

c).- Níquel Raney.- Se preparó tratando una aleación de 50 % de níquel y 50 % de aluminio de la forma siguiente: a una solución de 190 grs. de hidróxido en 750 cc. de agua, colocada en un vaso de dos litros, le fueron añadidos poco a poco (alrededor de dos horas) 150 grs. de la aleación de níquel-aluminio, agitando continuamente. El vaso va introducido en un baño de hielo al objeto de que la temperatura no sobrepase los 25 °C. Una vez que toda la aleación ha sido añadida, se saca del baño de hielo y se deja que adquiera la temperatura ambiente. Cuando el desprendimiento de hidrógeno es pequeño se coloca el vaso en un baño de mar ~~de~~ manteniéndolo en él hasta que no haya desprendimiento de hidrógeno (de 8 a 10 horas). Una vez sacado del baño se restituye el agua evaporada y se transfiere el níquel a una probeta con ayuda de agua destilada; se deja decantar eliminando el agua y se le aña-

de una solución de 25 grs. de hidróxido sódico en 250 cc. de agua, se agita, se deja decantar y se trasiega la solución de álcali. Se lava el níquel con agua destilada hasta que el agua de lavado no de reacción alcalina (25 a 40 lavados). Se lava tres veces con alcohol de 96° y tres veces más con alcohol absoluto, dejándolo cubierto con él.

Análisis de los productos.-

La conjugación se ha determinado mediante el espectro de absorción de los productos en la zona del ultravioleta. Los espectros se han medido con un Espectrofotómetro Beckman, tipo D U, con cubetas de cuarzo de $\frac{1}{2}$ cm. de espesor y utilizando como disolvente metanol ópticamente puro.

Se ha medido en la zona de 220- 320 $m\mu$, que permite conocer la presencia de sistemas conjugados con dos, tres o cuatro dobles en-laces conjugados. Para la medida de los espectros, hemos preparado una disolución de la muestra al 1 por ciento en el disolvente y la hemos diluido convenientemente para que la absorción de la solución, en las diversas longitudes de onda, cayera dentro del campo de medida del aparato.

Los tantos por ciento de conjugación los hemos calculado a partir de la extinción específica $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, dividiendo el valor de ésta por los coeficientes característicos de las distintas longitudes de onda, a las cuales se encuentra el máximo de extinción.

Estos coeficientes, correspondientes a los máximos de extinción de los ácidos puros, han sido: 1.150 para el máximo correspondiente a los dienos (232 - 233 $m\mu$).- 2.150 para el máximo

correspondiente a los trienos cuando este aparece a 268 m y cuando este aparece a 270,5- 272 m μ el coeficiente empleado ha sido 1.890.

4.- Pruebas efectuadas con níquel reducido sobre carbón activo.-

En la tabla n^o 18 están consignadas las condiciones en que fueron efectuadas las pruebas con este catalizador y los resultados obtenidos de los análisis espectrofotométricos.

Tabla n^o 18
Isomerización con níquel sobre carbón activo

Prba n ^o	Product. empleado	Catl. % en Ni	Tiemp. min.	Temp. °C	P atm	E _{232mμ} %	E _{272mμ} %	% Conjugación		
								Die.	Ttie.	Ttal
1	Ac. Gr. linaza	2,5	120	170	88	34,6	8,5	3,01	0,45	3,46
2	"	2,5	120	170	--	32,4	10,2	2,81	0,53	3,34
3	"	2,5	120	170	218	39,9	12,0	3,47	0,63	4,10

Todas estas pruebas se han hecho en atmósfera de nitrógeno y la presión ha sido dada con este mismo gas.

En la tabla n^o 18 se observa que con este catalizador, a medida que se aumenta la presión hay un ligero aumento en la conjugación. En la figura N^o 7 están representadas las curvas espectrofotométricas de estas pruebas, las cuales han sido representadas tomando en abscisas el intervalo de 220 a 320 m μ y en ordenadas los valores de la extinción específica correspondientes al mismo intervalo.

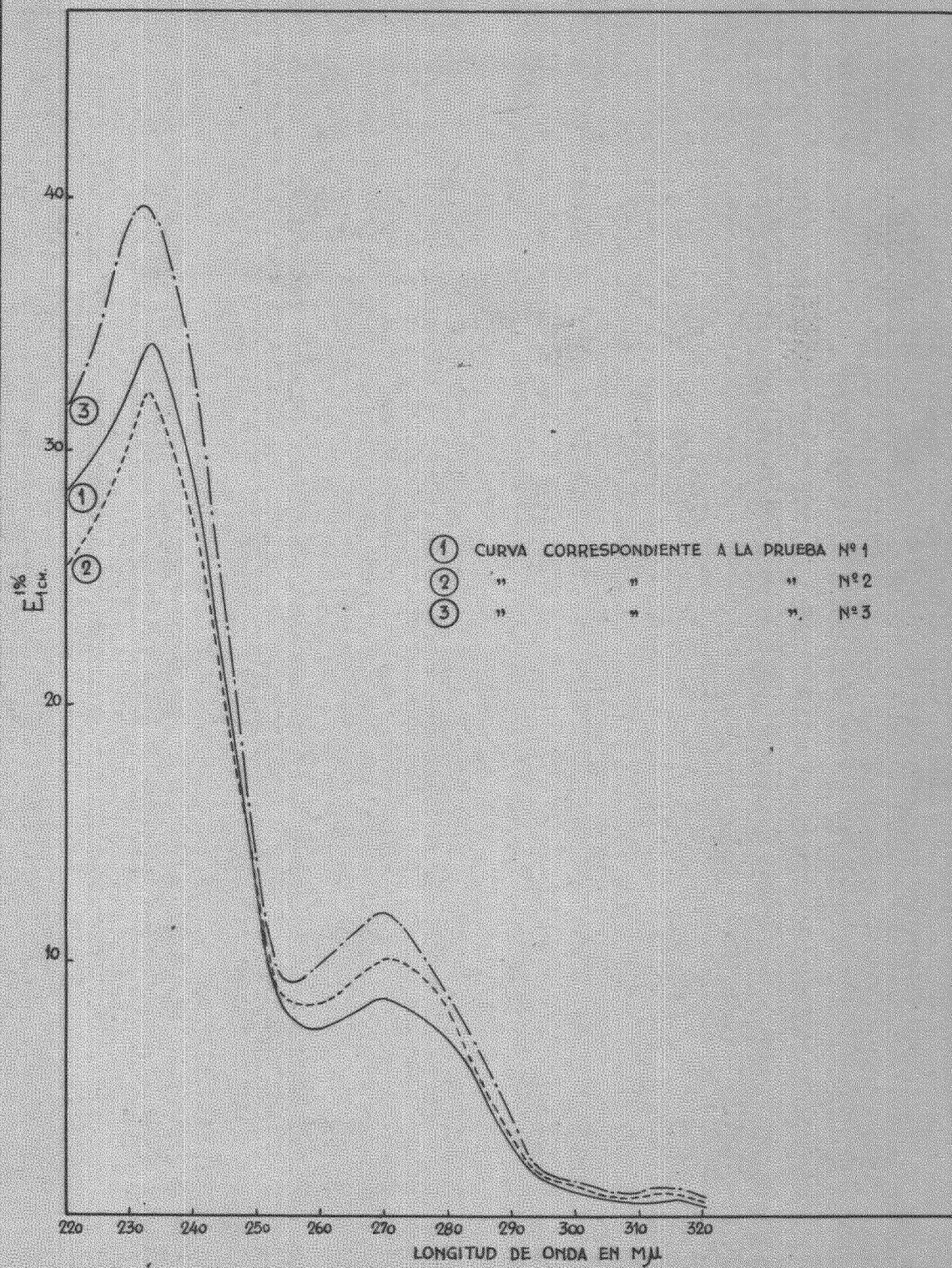


Fig.7.- ISOMERIZACION DE ACIDOS GRASOS DE LINAZA CON NIQUEL SOBRE CARBON ACTIVO.

Se ve que la curva correspondiente a la prueba n^o 3, alcanza a 232 m μ y 272 m μ un valor más elevado que la del ensayo 2, que fué realizado a presión ordinaria. Y la curva n^o 1 que corresponde a la prueba n^o 1 que fué efectuada a 88 atmósferas de presión alcanza un valor menor que la n^o 3 pero mayor que la 2.

En la tabla n^o 18 están especificados los tantos por ciento totales de conjugación obtenidos.

5.- Pruebas efectuadas con formiato de níquel.-

El formiato de níquel ha sido reducido empleando distintos soportes, como ácidos grasos y aceites de oliva y orujo. Se ha encontrado un distinto comportamiento del catalizador, según el soporte empleado para la reducción.

En la tabla n^o 19 se encuentran especificadas las condiciones a que fueron realizadas las pruebas y los tantos por ciento de conjugación obtenidos deducidos de los análisis espectrofotométricos. En todas las pruebas descritas en esta tabla se ha empleado la misma cantidad de catalizador, un 2,5 por ciento expresado en níquel, y el tiempo también ha sido el mismo (120 minutos).

Todas estas pruebas han sido efectuadas en atmósfera de nitrógeno y la presión ha sido dada con este mismo gas.

De la observación de la tabla n^o 19 se deduce que el catalizador de formiato de níquel, tiene un distinto comportamiento según la substancia sobre la cual ha sido reducido. Así vemos que todos

Tabla nº 19
Isomerización con formiato de níquel

Prb. nº	Producto	Soporte cataliz.	Temp. °C	P atm.	E ^{1%}		% Conjugación		
					232 m μ	272 m μ	Die.	Trie.	Ttal
4	Ac. Gr. linaza	A. Gr. Orujo	170	-	26,69	9,61	2,33	0,54	2,87
5	"	"	170	79	70,00	23,77	6,10	1,23	7,33
6	"	"	171	218	96,47	28,23	8,40	1,50	9,90
7	Aceite linaza	Aceite orujo	172	-	45,95	14,02	3,90	0,20	4,10
8	"	"	172	100	47,82	20,38	4,15	0,22	4,37
9	"	Aceite oliva	172	-	25,03	8,90	1,96	0,10	2,06
10	"	"	170	176	36,60	14,00	3,20	0,17	3,37
11	Ac. Gr. linaza	"	171	-	117,20	34,60	10,20	1,84	13,04
12	"	"	172	162	36,60	9,55	3,20	0,50	3,70
13	"	Ac. Gr. orujo	175	-	77,90	20,30	6,78	1,08	7,86
14	"	"	175	150	99,00	28,60	8,60	1,52	10,12
15	"	Ac. Gr. oliva	173	-	65,13	19,77	5,68	1,04	6,72
16	"	"	172	154	63,41	18,44	5,50	0,98	6,48

los ensayos en los que se han empleado ácidos grasos y aceite de

orujo como soporte del catalizador, las pruebas efectuadas con presión dan un porcentaje más elevado de conjugación que aquellas que se hicieron a presión normal. Así en las pruebas 4, 5 y 6 cuyas curvas espectrofotométricas están representadas en la Figura nº 8, vemos que a medida que aumenta la presión aumenta la conjugación obtenida, pues en la prueba nº 4 que fué efectuada sin presión se alcanza solamente un 2,87 por ciento de conjugación total en contra de un 7,33 por ciento a 79 atmósferas y un 9,90 por ciento conseguido a 218 atmósferas de nitrógeno.

Lo mismo ocurre en las pruebas 13 y 14 en las cuales se ve que existe un aumento de la conjugación a medida que aumenta la presión.

En las pruebas 7 y 8, el catalizador ha sido reducido sobre aceite de orujo (el mismo del que se han obtenido los ácidos grasos para reducir el catalizador en las pruebas 4, 5 y 6). En estas pruebas se ha isomerizado aceite de linaza. En la nº 7, efectuada sin presión, se obtuvo una conjugación total del 4,10 por ciento en contra de un 4,37 por ciento obtenido en la nº 8 efectuada a 100 atmósferas de nitrógeno.

En las pruebas 9, 10, 11 y 12 se ha reducido el formiato de níquel sobre aceite de oliva. En las pruebas 9 y 10 se isomerizó aceite de linaza, obteniendo una conjugación muy baja y un ligero aumento en la prueba efectuada a presión. En las pruebas 11 y 12 se isomerizó ácidos grasos de aceite de linaza, observandose que existe una influencia negativa de la presión, ya que en la prueba efectuada sin presión se obtuvo un 13,04 % de conjugación to-

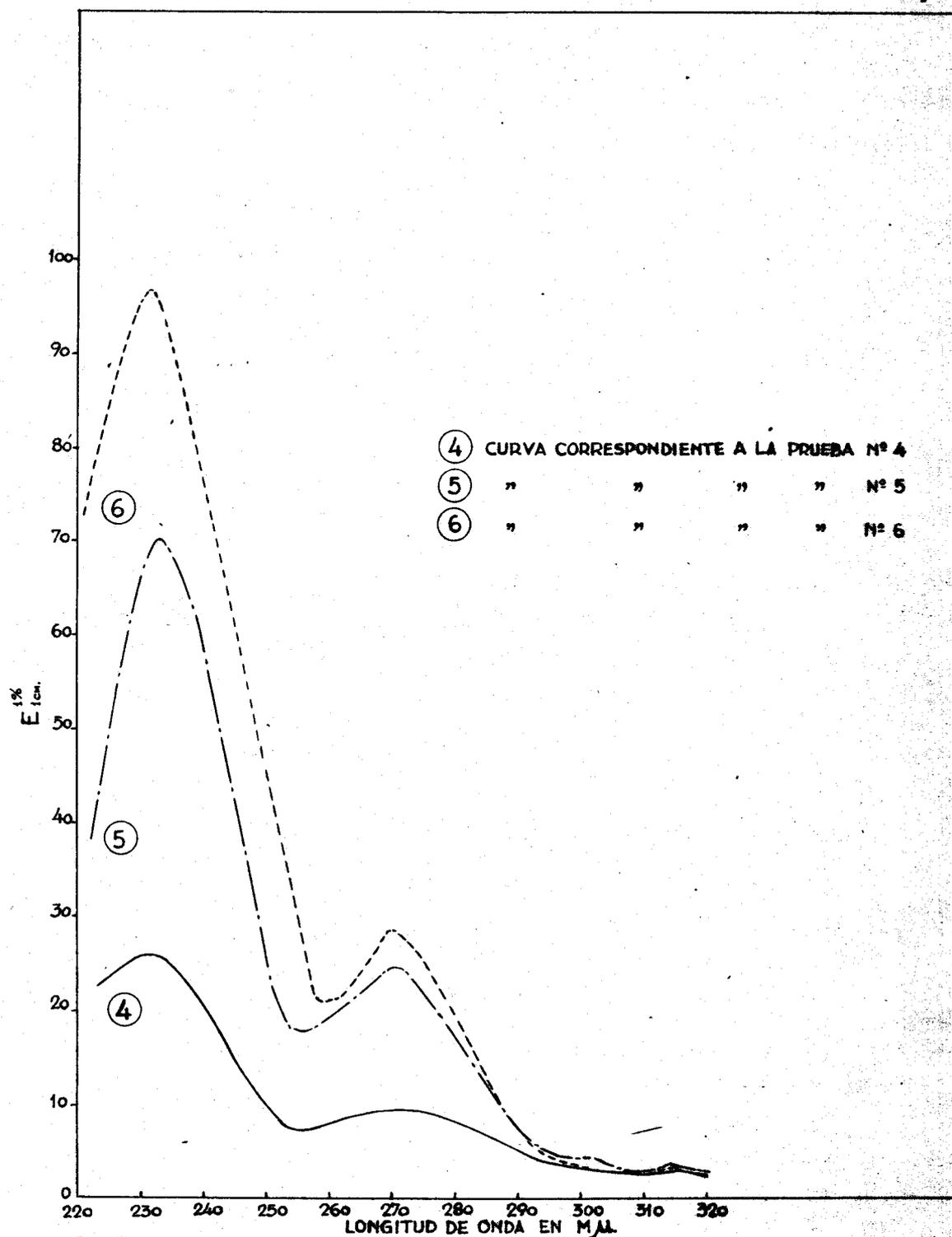


FIG. 8.- ISOMERIZACION DE ACIDOS GRASOS DE LINAZA CON FORMATO DE NIQUEL.

tal frente a un 3,70 % obtenido en la prueba con presión.

En las pruebas 15 y 16 se redujo el catalizador sobre ácidos grasos de aceite de oliva. En estas pruebas se isomerizó ácidos grasos de aceite de linaza, obteniéndose resultados muy parecidos, habiendo un ligero aumento en la prueba efectuada sin presión, pues en esta se obtuvo un 6,72 % de conjugación y en la efectuada a presión un 6,48 por ciento.

Dada esta anomalía existente en el comportamiento del catalizador de formiato de níquel, según se reduzca sobre ácidos grasos de aceite de orujo o se haga la reducción sobre ácidos grasos o aceite de oliva refinado, hemos determinado el contenido en azufre del aceite de orujo (extraído con sulfuro de carbono) por el método de la formación del plisulfuro de talio (91), encontrando que contenía aproximadamente 6 : 10.000 partes. En consecuencia hemos tratado de ver si esta diferencia existente entre el catalizador preparado sobre aceite de orujo o sobre oliva se debía al contenido en azufre del aceite de orujo. Para ello hemos preparado una serie de catalizadores empleando ácidos grasos de aceite de oliva refinado, exentos de azufre, y le hemos añadido una solución de azufre en cloroformo de forma de obtener dichos catalizadores con 1, 5, 10 partes por 10.000 de azufre. Con estos catalizadores hemos efectuado dos pruebas en idénticas condiciones con la única diferencia que una de estas pruebas la hemos realizado a presión y la otra a presión ordinaria, al objeto de poder observar si el contenido en azufre tenía alguna influencia en la isomerización a presión.

En la tabla nº 20 están detalladas las pruebas realizadas con estos catalizadores, en los cuales el contenido en azufre era conocido. En todas estas pruebas el tiempo y la temperatura han sido las mismas, es decir, 3 horas de duración y 170 °C. La proporción de níquel en todas las pruebas ha sido de 2,5 por ciento, expresado en níquel.

Tabla nº 20

Prba nº	Prodct. isomer.	P atm.	Partes por 10.000 de S	E ₁ 232 m μ	E ₂ 272 m μ	% Conjugación		
						Die.	Trie.	Ttal
17	Ac. Gr. linaza	-	1	77,50	32,00	6,70	1,79	8,49
18	"	110	1	42,20	11,50	3,68	0,64	4,32
19	"	-	5	47,00	16,60	4,08	0,93	5,01
20	"	100	5	41,00	16,60	3,55	0,93	4,48
21	"	-	10	28,70	11,00	2,62	0,62	3,24
22	"	110	10	28,00	10,70	2,56	0,60	3,16

Se observa que a medida que aumenta la proporción de azufre en el catalizador los tantos por ciento de conjugación obtenidos van disminuyendo y que todas las pruebas efectuadas sin presión han dado mayores porcentajes de conjugación que las que han sido realizadas a presión ordinaria, sin embargo, las diferencias en conjugación entre las pruebas sin presión y las pruebas a presión disminuyen hasta casi anularse al aumentar el porcentaje de azufre.

Parece como si el empleo de presiones altas contrarestase, en cierta medida la influencia negativa del azufre.

6.- Pruebas efectuadas con níquel Raney.-

El catalizador de níquel Raney ha sido preparado de la forma descrita anteriormente.

En todas las pruebas realizadas empleando este catalizador, se ha puesto de manifiesto que se obtienen resultados más elevados de conjugación en aquéllas que han sido efectuadas a presión ordinaria que las que fueron hechas a presión.

En la tabla nº 21 están reunidos los ensayos con níquel Raney. En todas estas pruebas se ha empleado la misma cantidad de catalizador, es decir, un 2,5 % expresado en níquel.

Se ve perfectamente que en todos los casos en que se ha empleado presión se obtiene una conjugación menor que cuando no se ha empleado presión. Así vemos en las pruebas 23 y 24 (Figura nº 9) que la prueba realizada a presión ordinaria, la 23 , alcanza un máximo mayor, tanto para los dienos como para los trienos, que la 24 la cual fué realizada a 175 atmósferas de presión de nitrógeno.

Asímismo se observa que a medida que prolongamos el tiempo de reacción, llega un momento en el cual se obtienen conjugaciones menores que las alcanzadas con un tiempo menor, es decir, que se alcanza un máximo de conjugación y a partir de este, si se prolonga el tiempo, la conjugación disminuye lentamente.

Dada que se produce una desconjugación al prolongar el tiempo de la reacción, hemos efectuado una serie de ensayos emplean-

Tabla nº 21
Isomerización con níquel Raney

Prb. nº	Produc. isom.	Tiemp min.	Temp. °C	P atm.	E ^{1%}		% Conjugación		
					232 m μ	272 m μ	Die.	Trie.	Ttal
23	Ac. Gr. linaza	120	175	-	132,70	36,68	11,40	1,94	13,34
24	"	120	175	175	110,02	30,09	9,60	1,58	11,18
25	Aceite linaza	120	172	-	31,69	4,54	2,76	0,24	3,12
26	"	120	172	182	18,08	3,18	1,57	0,08	1,65
27	Ac. Gr. linaza	30	171	105	44,14	10,20	3,85	0,54	4,39
28	"	60	171	105	64,20	13,20	5,60	0,70	6,30
29	"	90	171	105	82,90	23,00	7,20	1,22	8,42
30	"	120	171	105	110,02	30,09	9,60	1,58	11,18
31	"	240	171	105	170,02	36,31	14,80	1,92	16,72
32	"	360	171	105	195,06	46,36	16,98	2,45	19,43
33	"	480	171	105	206,20	48,15	19,20	2,55	20,45
34	"	600	171	105	205,17	47,92	17,82	2,54	20,36
35	"	660	171	105	202,00	47,18	17,58	2,50	20,08
36	"	30	172	-	92,37	14,08	8,10	0,74	8,84
37	"	60	172	-	110,68	19,34	9,61	1,02	10,63
38	"	120	172	-	149,02	30,15	12,95	1,67	14,62
39	"	240	172	-	254,03	43,36	22,10	2,29	24,39
40	"	360	172	-	282,50	48,16	24,60	2,55	27,15
41	"	480	172	-	275,00	42,15	23,95	2,23	26,18
42	"	600	172	-	274,00	39,80	23,80	2,11	25,91
43	"	660	172	-	268,00	38,87	23,30	2,05	25,35

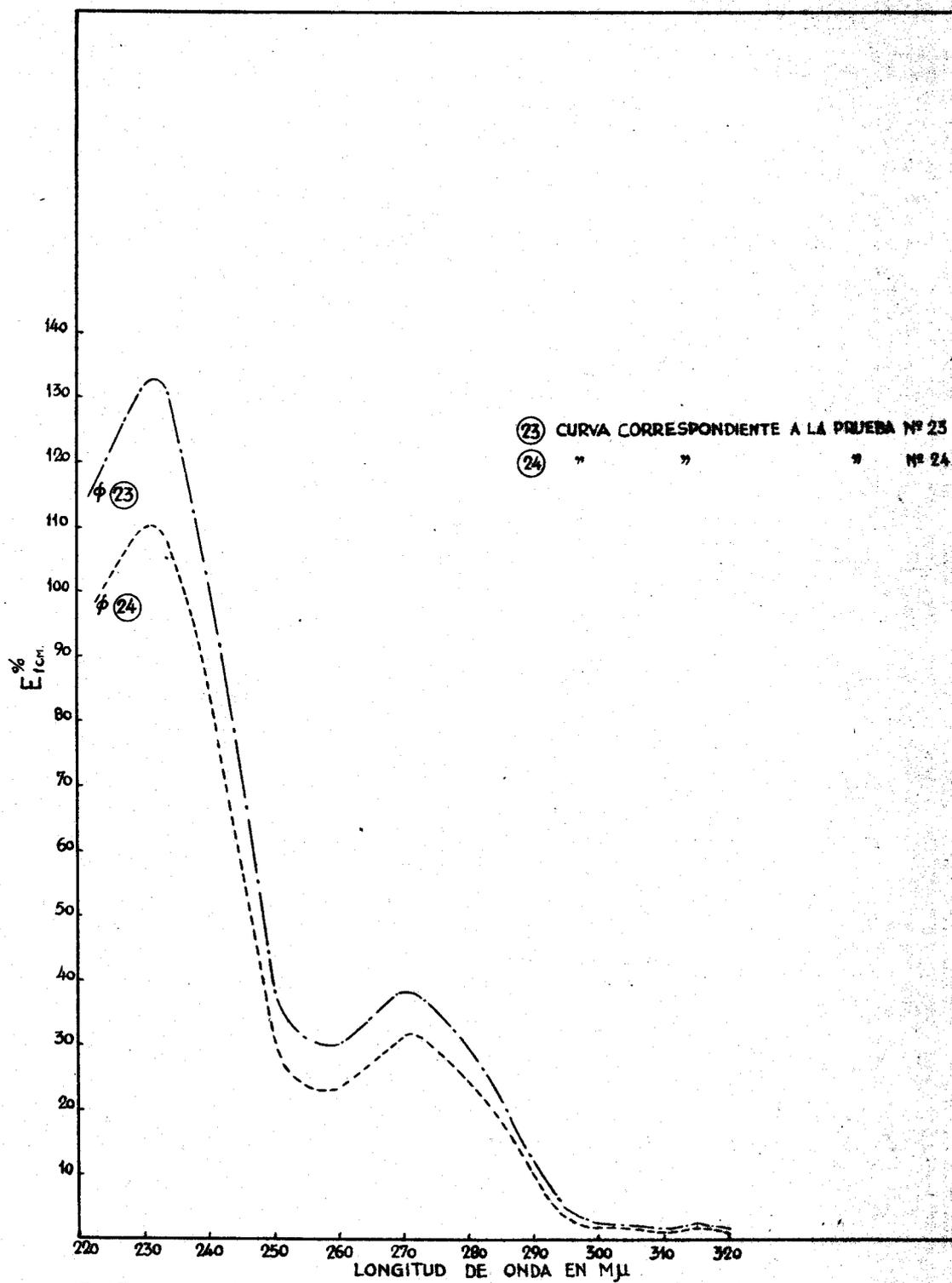


FIG. 9. - ISOMERIZACION DE ACIDOS GRASOS DE LINAZA CON NIQUEL RANEY.

do ácidos grasos de aceite de madera de china (Tung), el cual contiene aproximadamente un 80 por ciento de ácido eleosteárico con tres dobles enlaces conjugados. Puesto que este aceite tiene casi el máximo de conjugación posible, hemos tratado los ácidos grasos del mismo con níquel raney, determinando al final de cada ensayo la conjugación obtenida.

Tabla nº 22

Prueba nº	Producto isomer.	Tiempo min.	Presión atm.	E ₁ % cm. a 272 m μ	% Conjugación
44	Ac. Gr. Tung	-	-	1.300	68,80
45	"	120	-	1.250	66,20
46	"	240	-	1.200	63,50
47	"	360	-	1.184	62,80
48	"	480	-	1.078	57,00
49	"	600	-	1.055	55,80
50	"	660	-	1.020	54,00
51	2	120	105	1.180	62,50
52	"	240	105	1.070	57,00
53	"	360	105	1.050	55,60
54	"	480	105	880	46,60
55	"	600	105	840	44,50
56	"	660	105	850	45,00

En la tabla nº 22 están especificadas las condiciones a que se han efectuado estos ensayos y los tantos por ciento de conjugación obtenidos, deducidos de los análisis espectrofotométricos.

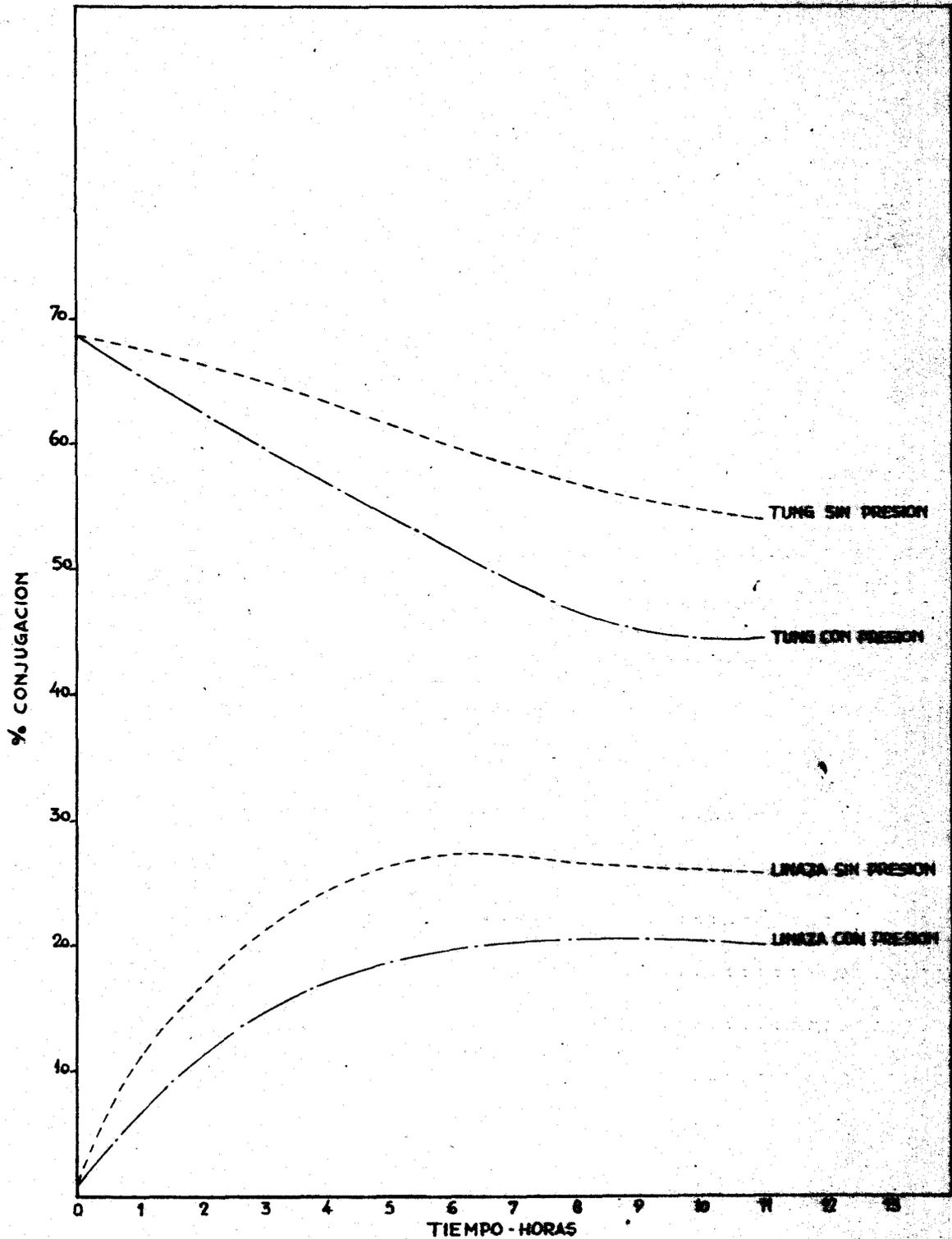


FIG. N°10- DESCONJUGACION DE LOS ACIDOS GRASOS DE TUNG POR TRATAMIENTO CON NIQUEL RANEY.

En todas las pruebas se ha empleado la misma cantidad de catalizador de níquel Raney, es decir, un 2,5 por ciento expresado en níquel y la temperatura también ha sido la misma, 171 °C.

De estos valores se deduce que a medida que se prolonga el tiempo de reacción, lleva consigo un descenso correlativo de la conjugación.

Con los valores de esta tabla y los correspondientes a las pruebas 27-35 y 36-43 (Tabla nº 21) hemos construido una gráfica (Figura nº 10), tomando en ordenadas los valores de los tantos por ciento de conjugación y en abscisas los tiempos.

En la figura nº 10 se observa que de las pruebas efectuadas con ácidos grasos de aceite de tung, las que se hicieron a presión dan un porcentaje más bajo de conjugación, es decir, que la presión parece ser que favorece la desconjugación pues al cabo de 11 horas de tratamiento, la prueba efectuada a presión daba solamente un 48 por ciento de conjugación (de un 68,8 % de partida) en contra de un 54 % que daba la prueba realizada a presión ordinaria al cabo del mismo tiempo.

En las pruebas con ácidos grasos de aceite de linaza vemos que las realizadas sin presión alcanzan un punto más elevado de conjugación que las realizadas a presión, pero ambas curvas van disminuyendo a medida que se va prolongando el tiempo.

C.- Discusión de los resultados

=====

El objetivo perseguido en esta parte de nuestros ensayos era averiguar la influencia que puede ejercer la presión en la

isomerización que ciertos catalizadores metálicos producen a temperaturas relativamente elevadas en los aceites. Aunque el proceso no lleva consigo una reducción de volumen, cabía esperar una cierta influencia de la presión en la velocidad de la reacción, por hacerse más íntimo el contacto entre el catalizador y la sustancia reaccionante.

En numerosos ensayos realizados se ha comprobado, contra lo que se esperaba, que la influencia es negativa, es decir, que los porcentajes de conjugación que se obtienen en los sistemas de dobles enlaces, son menores operando a presión elevada, que haciéndolo a la presión ordinaria.

No obstante en los ensayos efectuados con níquel sobre carbón activo se observa que, a medida que la presión aumenta hay un ligero incremento correlativo de la conjugación. Este aumento, sin embargo, es muy pequeña pues no llega a alcanzar un 1 por ciento, es decir, que entre las pruebas efectuadas con presión y sin esta, es decir, la diferencia de conjugación total alcanzada no llega al uno por ciento.

En los ensayos realizados con catalizador de formiato de níquel, se ha puesto de manifiesto que la influencia de la presión es negativa cuando el catalizador se reduce sobre aceite o ácidos grasos de oliva. Algunas de las experiencias realizadas con este catalizador reducido sobre aceite o ácidos grasos de orujo, se apartaron del anterior comportamiento general, comprobándose en ellas una influencia positiva de la presión. Este hecho indujo a suponer que el azufre tuviera una cierta actuación en el proce-

so, realizandose para comprobarlo otra serie de ensayos. De ellos se deduce que la presencia de azufre hace disminuir el porcentaje de conjugación conseguido, pero en cambio reduce la influencia negativa de la presión, de forma que ya para una proporción de azufre del 1 en 10.000 partes las pruebas a presión y sin presión dan iguales porcentajes de conjugación.

En los ensayos realizados con catalizador de níquel Raney se ha puesto de manifiesto que se obtienen resultados más elevados de conjugación en aquellos que se efectuaron a presión ordinaria que los realizados a presión. Asimismo se observa que a medida que prolongamos el tiempo de la reacción, llega un momento, en el cual se obtienen conjugaciones menores que las alcanzadas con un tiempo menor, es decir, que se alcanza un máximo de conjugación y a partir de este, si se prolonga el tiempo, la conjugación disminuye lentamente.

Con objeto de confirmar esta observación hemos realizado otra serie de ensayos, empleando níquel Raney, con aceites de linaza y madera de China (Tung), en los que se comprueba que hay tendencia en la isomerización catalítica a alcanzar un equilibrio. Es decir, cuando se parte de aceite de madera de China, casi totalmente conjugado, la reacción conduce a un aceite en el que el porcentaje de conjugación es muy inferior al original. Por el contrario, partiendo de aceite de linaza se llega a un porcentaje de conjugación más alto que en original, que es prácticamente nulo. Ambas curvas deberían hacerse asintóticas, con el tiempo en un cierto porcentaje de conjugación que sería el de equilibrio.

Este equilibrio, a juzgar por nuestros resultados, debe de ser de menor conjugación actuando a presión que actuando a la presión ordinaria.

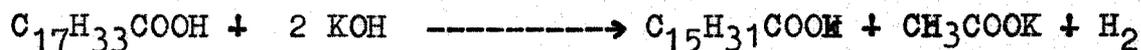
La influencia negativa de la presión en la isomerización catalítica de dobles enlaces, puede presentar interés práctico en aquellos casos en que se desea producir una determinada reacción sin que se acompañe de efectos isomerizantes como los estudiados. Así por ejemplo, en la hidrogenación parcial de aceites de pescado que se practica para hacer desaparecer su olor característico, puede interesar que haya el mínimo posible de conjugación en los ácidos con dobles o triples enlaces que forman el producto final. En este caso, operando a presión elevada, la influencia isomerizante del catalizador, sería mucho menor.

2.- ISOMERIZACION ALCALINA

A.- Estudio Bibliográfico

=====

En el año 1.840 Varrentrapp (92) descubrió que calentando ácido oleico en presencia de un gran exceso de hidróxido de potasio, se descomponía en ácido palmitico, ácido acético e hidrógeno según la reacción:



Aparentemente el álcali fundido isomeriza el doble enlace hasta llevarlo a conjugado con el grupo carboxilo y entonces tiene lugar la ruptura.

Más reciente, en 1.914 Grunn (93) calentó ácidos grasos poliinsaturados con un exceso de hidróxido sódico al 40 % en un autolave a 270-80 °C durante tres horas; en una de estas experiencias el índice de yodo se redujo de 174 a 83,8.

En 1.931, Morton, Heilbron y Thompson (94) y otros (95) encontraron que ciertos aceites de pescado ricos en Vitamina A, después de saponificados y extracción de la fracción de ácidos totales con éter, presentaban bandas de absorción muy intensas y anormales, pero estimaron que esta absorción anormal era debida a los productos de descomposición de sustancias asociadas a la vitamina A. Estos autores no estudiaron el efecto del tiempo ni la temperatura al efectuar la saponificación.

Dos años después, Dann y Moore (96) aportaron sus estudios sobre el efecto de la variación del tiempo durante la saponificación con hidróxido de potasio en solución alcoholica a 200 °C. Estos autores demostraron que el aumento de la absorción era debi-

do a una transformación del mismo aceite, transformación que era muy probable que fuera una isomerización en la molécula de los ácidos grasos del aceite.

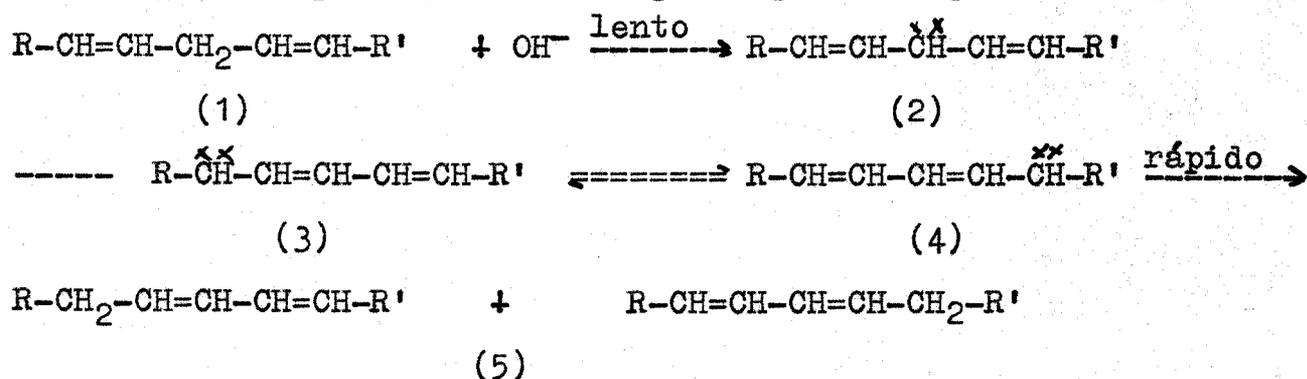
Más tarde Moore (97) comprobó que el ácido linolénico presente en la molécula del aceite de linaza, después de prolongada saponificación con una solución alcalina de hidróxido sódico, se transforma en un compuesto isómero cuya curva de absorción se parece a la del ácido eleosteárico.

Kass y Burr (98) comprobaron que este ácido conjugado, sólido funde a 77 °C y era el 10,12,14- octadecatrienoico y que el tiempo requerido para la isomerización puede reducirse bastante si se emplea etilenglicol en lugar de agua como disolvente. Previamente se había demostrado (99) que en la reducción del ácido linolénico con sodio y butanol se presenta una isomerización apreciable, obteniéndose una mezcla de 9,12- y 10,12- octadecadienos.

Una vez establecida definitivamente la existencia de la isomerización, se ha investigado profusamente en este campo con fines tanto analíticos como preparativos. La bibliografía actual sobre el tema es tan numerosa que resulta difícil tratar de resumirla aquí, por lo que remitimos al lector a algunos de los diversos trabajos bibliográficos que hay sobre este asunto (100).

Los desplazamientos en los sistemas poliinsaturados para formar compuestos isómeros con otra distribución de los dobles enlaces, depende generalmente de la separación de un átomo de hidrógeno o de un protón.

Los álcalis son catalizadores fuertes para muchas trasposiciones a sistemas conjugados, actúan como un aceptor de protones. La isomerización alcalina la podemos considerar como un desplazamiento prototrópico que tiene lugar según el siguiente esquema:



Debido a la labilidad del átomo de hidrógeno del grupo metilénico en (1), se separa un protón por ionización que es neutralizado por el catalizador mientras que se forma un ion negativo (2), inestable, que se estabiliza por resonancia formándose los iones conjugados (3) y (4). Finalmente, el protón vuelve a la molécula de ácido graso, (5) en las posiciones donde existe una mayor densidad de electrones.

Es difícil hacer una comparación entre los diferentes métodos de isomerización alcalina a causa de la falta de uniformidad en los análisis de los aceites y en las materias primas usadas.

Bradley (101)(102) demostró que pueden usarse soluciones acuosas de los álcalis bajo presión. Sin embargo la isomerización alcalina acuosa da un rendimiento más bajo que cuando esta isomerización es efectuada en disolventes orgánicos. Esta forma de isomerizar con soluciones acuosas presenta la notable ventaja de usar como disolvente el agua y que no es necesario emplear cantidades

tan elevadas de álcali, pues con un 15-25 por ciento de exceso de álcali sobre el teórico para saponificar la grasa, se obtienen operando a temperaturas del orden de los 225-250 °C conjugaciones del 50 por ciento. Bradley efectúa las pruebas en un autoclave de hidrogenación a temperaturas comprendidas entre los 165 y los 280 °C, observando que a medida que se aumenta la temperatura aumenta también la velocidad de la reacción.

La conjugación también puede ser efectuada con álcalis en condiciones substancialmente anhidras en cortos periodos de tiempo a 285-300 °C (103).

El comportamiento frente a los álcalis de los ácidos insaturados más frecuentes en los aceites no conjugados, ácidos linoleico y linolénico, es considerablemente diferente (104). Así, en los aceites de linaza, que contienen más ácido linolénico que el aceite de soja, al efectuar la isomerización alcalina, sólo se convierte en 25 % de trienos conjugados y aproximadamente en 50 % de dienos y el 25 % restante, se convierte al parecer en isómeros cíclicos. Con el aceite de soja por lo menos el 80 % de ácido linoleico se convierte en las formas conjugadas.

Actualmente se consigue en algunos casos (ácido linoleico) hasta un 80-85 % del máximo teórico de isomerización operando cuidadosamente en condiciones determinadas.

B.- Parte Experimental

=====

Los productos de partida empleados para efectuar estas pruebas han sido: aceite de linaza y de soja, neutros y sin decolorar, cuyas características están especificadas en la tabla nº 23.

Tabla nº 23
Características de los aceites empleados

Producto	Ind. Yodo	Acidez	% Conjugación		
			Dienos	Trienos	Total
Aceite de soja	123,9	0,08	0,81	0,11	0,92
Aceite de linaza	176,0	0,06	0,64	0,10	0,74

En todas las pruebas se ha empleado la misma proporción de hidróxido sódico, aceite y agua, variando solamente la presión y la temperatura.

Forma de operar.-

Los ensayos han sido realizados de la forma siguiente: En el autoclave, que ha sido descrito en la parte relativa a alcoholes grasos, se colocan 350 grs. de aceite, 53 grs. de hidróxido de sodio y 350 grs. de agua destilada. Se cierra el autoclave y se le hace el vacío hasta alcanzar 15 mm. de Hg.. Se introduce nitrógeno puro, exento de oxígeno, y se le vuelve a hacer el vacío. Finalmente, se llena de nuevo de nitrógeno a la presión atmosférica o a otra más alta, según el tipo de la prueba a realizar. Se empieza a calentar y agitar hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniendo esta el tiempo necesario con ayuda del regulador auto-

mático del que va provisto el autoclave.

Una vez terminada la prueba se deja enfriar, se descarga el aparato y el producto se hidroliza con ácido sulfúrico diluido al 10 por ciento, empleando un exceso del 40 por ciento de este, a una temperatura de 95-97 °C. Una vez separados los ácidos grasos, se lavan con agua destilada hirviente hasta que las aguas de lavado dejan de dar reacción ácida (4 - 5 lavados con 350 cc. de agua), se secan y toman las muestras correspondientes para los análisis espectrofotométricos.

Análisis de los productos.-

La conjugación se determinó de forma análoga a la expuesta en la parte relativa a isomerización catalítica, es decir, mediante el espectro de absorción de los productos en la zona del ultravioleta.

2.- Pruebas realizadas con aceite de soja.-

Todas las pruebas realizadas con este aceite han sido efectuadas de la forma descrita anteriormente.

Dado que hemos empleado solución acuosa de hidróxido sódico, hemos realizado una serie de pruebas a una presión aproximada de 25 atmósferas correspondiente a la presión de vapor de agua a 225 °C y a presiones de 15 y 7,9 atmósferas correspondientes a 200 y 180 °C.

Estas presiones son aproximadas pues no se trata de agua sola, sino que en la mezcla se encuentra además el hidróxido sódico

y el jabón formado, pero prácticamente hemos comprobado que corresponden aproximadamente a los valores indicados.

Conjuntamente hemos realizado otros ensayos en las mismas condiciones, con la única variación, de que hemos introducido nitrógeno hasta alcanzar una presión total de 150 atmósferas, a la temperatura de trabajo. De esta forma hemos estudiado el efecto de la presión en este tipo de isomerización.

Los estudios los hemos realizado a 225 y 200 °C ya que a temperaturas inferiores a los 200 °C es necesario un tratamiento muy prolongado para poder obtener resultados apreciables. Así, la prueba nº 9 realizada a 180 °C sólo dió un 2,85 por ciento de conjugación después de dos horas de tratamiento. A temperaturas superiores a los 225 °C se alcanza tan rápidamente el máximo de conjugación que es imposible hacer un estudio de las primeras fases de la misma.

En la tabla nº 24 están consignadas las pruebas realizadas a 225, 200 y 180 °C siendo la presión de trabajo 25, 15, y 7,9 atmósferas respectivamente.

De la tabla nº 24 se deduce que a 225 °C, se alcanza un máximo de conjugación a las 2,5 horas de reacción, disminuyendo el tanto por ciento de conjugación a medida que el tiempo se prolonga. El contenido en trienos es pequeño en todas las pruebas, dada la naturaleza del aceite, pero se observa que a medida que se prolonga el tiempo, va disminuyendo, alcanzándose los valores máximos en las pruebas realizadas a media y una hora.

Los ensayos que se hicieron a 200 °C dan rendimientos bastan-

Tabla nº 24

Prueba nº	Tiempo hr.	P atm.	E ₁ ^{1%} cm		% Conjugación		
			232m μ	268m μ	Dienos	Trienos	Total
PRUEBAS A 225 °C							
1	0,5	25	254	32	22,1	1,5	23,6
2	1,0	25	385	32	33,5	1,5	35,0
3	2,0	25	443	27,1	38,4	1,26	39,66
4	2,5	25	474	24,6	41,2	1,12	42,32
5	3,5	25	440	26,2	38,2	1,22	39,42
PRUEBAS A 200 °C							
6	1,0	15	86,1	14,0	7,5	0,65	8,15
7	2,0	15	171	26,3	14,9	1,23	16,13
8	3,0	15	241,5	28,4	21,0	1,32	22,32
PRUEBAS A 180 °C							
9	2,0	7,9	30,4	4,5	2,64	0,21	2,85

te más bajos de conjugación que los efectuados a 225 °C, pero esta va aumentando a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento.

La prueba realizada a 180 °C nos da solamente un 2,85 % de conjugación al cabo de dos horas de reacción.

En la figura nº 11 están representadas las curvas espectrofotométricas correspondientes a las pruebas 3, 4 y 7. Las curvas 3 y 7 corresponden a pruebas realizadas en las mismas condiciones

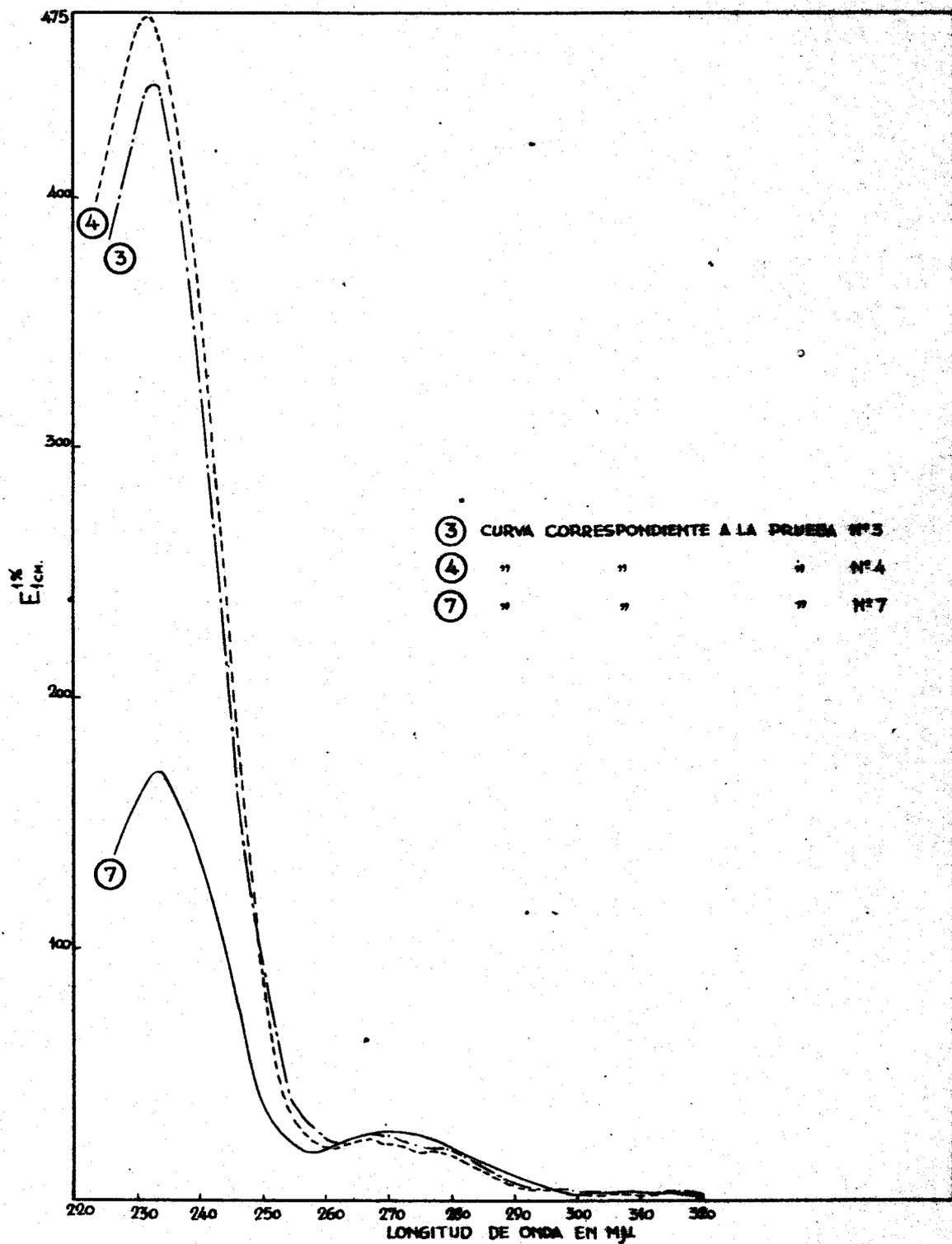


FIG. 11.- ISOMERIZACION ALCALINA DE ACEITE DE SOJA.

siendo la única variación existente entre ellas que la n° 3 está realizada a 225 °C y la 7 a 200 °C, observándose la gran influencia de la temperatura pues a 225 °C se alcanza un 39,66 % de conjugación total en contra de un 16,13 % alcanzado en la prueba realizada a 200 °C.

La curva n° 4 corresponde a la prueba en la cual se alcanzó el máximo de conjugación (42,32 por ciento), es decir, a la realizada a 225 °C y dos horas y media de duración.

En la tabla n° 25 se encuentran especificadas las pruebas realizadas con presión adicional de nitrógeno hasta alcanzar una presión total de 150 atmósferas.

Tabla n° 25
Pruebas efectuadas con aceite de soja y presión de nitrógeno

Prueba n°	Tiempo hr.	P atm.	E ^{1%}		% Conjugación		
			232m μ	268m μ	Dienos	Trienos	Total
PRUEBAS A 225 °C							
10	0,5	150	196	22,3	17,1	1,21	18,31
11	1,0	150	382	32,8	33,2	1,53	34,73
12	2,0	150	478	25,2	41,5	1,16	42,66
13	2,5	150	460	23,0	40,9	1,06	41,96
14	3,5	150	456	24,7	39,6	1,15	40,75
PRUEBAS A 200 °C							
15	1,0	150	115,9	19,4	10,05	0,90	10,95
16	2,0	150	207	29,1	18,0	1,36	19,36
17	3,0	150	277	30,0	24,0	1,40	25,40
PRUEBAS A 180 °C							
18	2,0	150	78	10,08	6,8	0,50	7,30

De la observación de la tabla n° 25 se deduce que a 225 °C

se alcanza un máximo de conjugación a las dos horas de reacción, disminuyendo esta a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento. Con los trienos, aunque se obtienen resultados muy bajos, se observa un pequeño máximo a la hora de reacción, disminuyendo también al prolongar el tiempo.

Las pruebas efectuadas a 200 °C dan resultados más bajos de conjugación que aquellas que fueron efectuadas a 225 °C, aumentando ésta a medida que el tiempo se prolonga.

La prueba realizada a 180 °C en dos horas nos da un 7,3 % de conjugación que comparada con la prueba nº 9 realizada sin presión en las mismas condiciones nos da un aumento, debido a la presión de un 4,45 % de conjugación.

En la figura nº 12 hemos tomado en ordenadas los tantos por ciento de conjugación totales y en abscisas los tiempos expresados en horas. La curva nº 1 corresponde a la isomerización conseguida con el aceite de soja a 225 °C y a una presión de 150 atmósferas. La curva nº 2 corresponde a las pruebas realizadas a 225 °C y una presión de 25 atmósferas. De la figura nº 12 se deduce que la curva correspondiente a las pruebas realizadas a 225 °C y presiones de 150 atmósferas alcanza un máximo de conjugación a las dos horas de reacción descendiendo lentamente a continuación. La curva nº 2, correspondiente a las pruebas realizadas sin presión de nitrógeno, presenta el máximo de conjugación a las dos horas y media, descendiendo a continuación más rápidamente que la anterior, así es que la presión, en este caso, acelera la reacción ayudando a conseguir el máximo de conjugación en menos tiempo y al mismo tiempo impide el descehso brusco de esta, al pro-

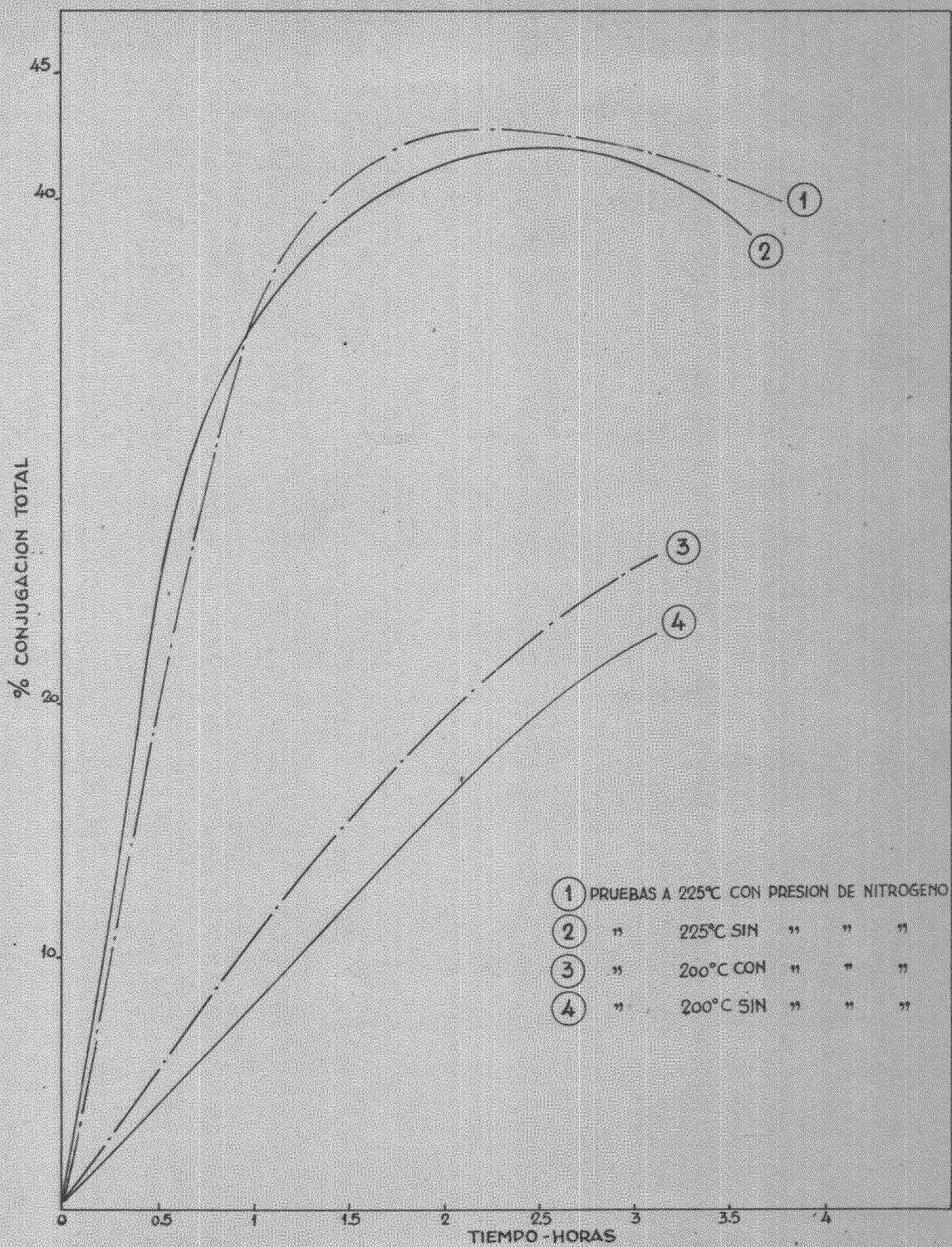


FIG.12- ISOMERIZACION ALCALINA DE ACEITE DE SOJA

longarse la reacción.

Las curvas 3 y 4 corresponden a las pruebas realizadas a 200 °C, la primera a las pruebas realizadas a 150 atmósferas y la segunda a las que se hicieron a una presión de unas 15 atmósferas. En la figura se ve que la curva correspondiente a las pruebas a alta presión va por encima de la curva correspondiente a las pruebas que se hicieron sin presión adicional de nitrógeno (15 atmósferas), es decir, que a esta temperatura la presión ejerce una influencia positiva sobre la isomerización alcalina, ya que se obtienen porcentajes más elevados de conjugación en las pruebas realizadas a presión. Así vemos que en las pruebas a presión elevada se alcanza aproximadamente 3 unidades más que en aquellas que se realizaron sin presión adicional de nitrógeno. Ambas curvas van aumentando a medida que se prolonga el tiempo y se necesitaría aproximadamente de 6 a 8 horas de reacción para poder alcanzar el máximo de conjugación a esta temperatura.

3.- Pruebas realizadas con aceite de linaza.-

Todas las pruebas realizadas con este aceite han sido efectuadas de la forma descrita anteriormente.

Al igual que con el aceite de soja hemos efectuado una serie de pruebas a presiones bajas, es decir, a la correspondiente al vapor de agua, y otra serie de pruebas gemelas pero con una presión de 150 atmósferas de nitrógeno.

En la tabla nº 26 se encuentran especificadas las pruebas realizadas con este aceite a 200 y 225 °C sin presión adicional de nitrógeno.

Tabla nº 26

Pruebas efectuadas con aceite de linaza sin presión de nitrógeno.

Prueba nº	Tiempo hr.	P atm.	E ₁ % cm		% CONJUGACION		
			232 mm	268 mm	Dienos	Trienos	Total
PRUEBAS A 225 °C							
19	1,0	25	446,5	189,5	38,80	8,81	47,61
20	1,5	25	419,0	190,0	36,50	8,85	45,35
21	2,0	25	415	152	36,08	7,08	43,16
22	2,5	25	406	140,5	35,40	6,50	41,90
23	4,0	25	371	96	32,40	4,45	36,85
PRUEBAS A 200 °C							
24	1,0	15	316	138	27,40	6,40	33,80
25	2,0	15	375	185	32,60	8,60	41,20
26	3,0	15	406	212	35,35	9,85	45,20

De la tabla nº 26 se deduce que a 225 °C se alcanza un máximo de conjugación para los dienos a la hora de tratamiento, disminuyendo estos a continuación, aunque lentamente. A esta misma temperatura, es decir, a 225 °C el máximo de conjugación referente a los trienos se alcanza a la hora y media de reacción, disminuyendo a continuación algo más bruscamente que en la de los dienos.

En las pruebas realizadas a 200 °C se ve que la conjugación va aumentando a medida que se prolonga el tiempo de reacción, tanto con los dienos como con los trienos.

En la tabla nº 27, se encuentran especificadas las pruebas realizadas con presión adicional de nitrógeno hasta alcanzar una presión total de 150 atmósferas.

En esta tabla se observa que a 225 °C y a 150 atmósferas se

Tabla nº 27

Pruebas efectuadas con aceite de linaza con presión de nitrógeno.

Prueba nº	Tiempo hr.	P atm.	E ^{1%} cm		% Conjugación		
			232 m μ	268 m μ	Dienos	Trienos	Total
PRUEBAS A 225 °C							
27	0,25	150	289	137,5	25,10	6,41	31,51
28	0,5	150	437	187,5	38,00	8,71	46,71
29	1,0	150	426	144,2	37,10	6,71	43,81
30	2,0	150	415	119,4	36,10	5,55	41,65
31	3,0	150	400	109,6	34,85	4,88	39,73
PRUEBAS A 200 °C							
32	1,0	150	385	192	33,5	8,89	42,39
33	2,0	150	406	204	35,3	9,50	44,80
34	3,0	150	430	196	37,2	9,10	46,30

alcanza un máximo de conjugación a la media hora de reacción, disminuyendo después lentamente. A 200 °C se ve que las conjugaciones van aumentando lentamente, tanto en los dienos como en la conjugación total. Es de notar que, a esta temperatura, se alcanza una conjugación total de 42,39 por ciento y que al cabo de dos horas más de reacción, es decir, a las tres horas solamente se llega a un 46,3 por ciento, o sea, que solamente se consigue un 3,91 por ciento más de conjugación prolongando la reacción durante dos horas.

Con los trienos, sin embargo, se alcanza un máximo de conjugación a las dos horas, disminuyendo a continuación.

En la figura nº 13 hemos representado, tomando en ordenadas los tantos por ciento de conjugación total y en abscisas los

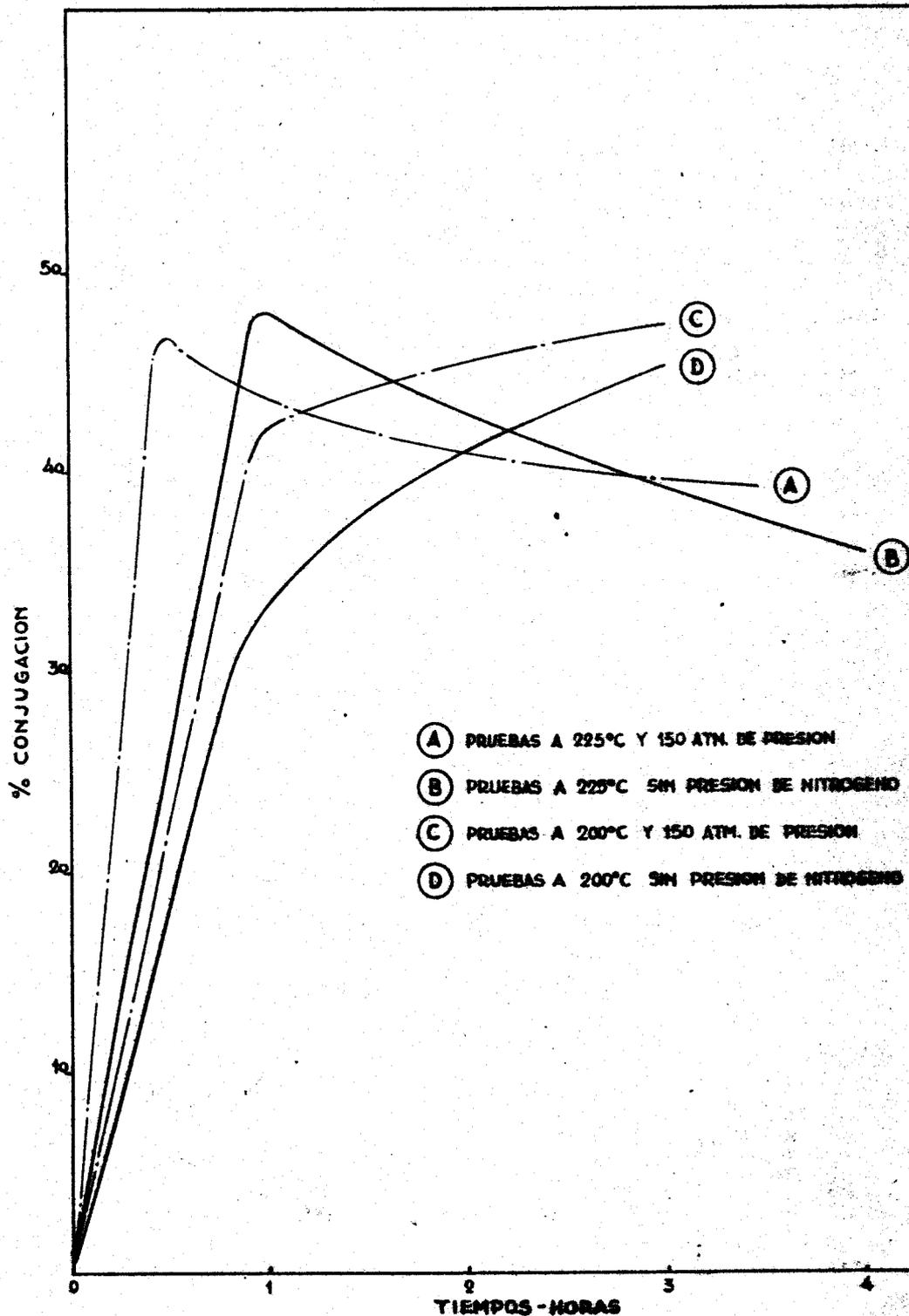


FIG. Nº 13.- ISOMERIZACION ALCALINA DE ACEITE DE LINAZA

tiempos en horas, las curvas correspondientes a todas las pruebas realizadas con aceite de linaza. La curva a corresponde a las pruebas realizadas a 225 °C y 150 atmósferas, la b a las realizadas a 225 °C sin presión adicional de nitrógeno, la c a las realizadas a 200 °C y a 150 atmósferas y la d a las hechas a 200 °C sin presión adicional de nitrógeno. Se observa que a 225 °C la curva correspondiente a las pruebas hechas a alta presión alcanza un máximo de conjugación a la media hora, alcanzándose este mismo a la hora en la curva correspondiente a las pruebas hechas sin presión de nitrógeno. Se ve también que esta última curva desciende más rápidamente que la efectuada a presión.

A 200 °C ambas curvas son ascendentes pero alcanzándose valores de conjugación más altos en la referente a las pruebas hechas a alta presión.

Así pues se deduce que a 225 °C la presión acelera la reacción ayudando a conseguir más rápidamente el máximo de conjugación y al mismo tiempo retarda la disminución de esta. A 200 °C la influencia de la presión se manifiesta de igual manera que a 225 °C, o sea, acelerando la reacción pero al mismo tiempo se obtienen resultados ligeramente más altos de conjugación.

En la figura nº 14 hemos representado, de forma análoga que en la figura nº 13, las curvas correspondientes a los trienos de todas estas pruebas. La curva nº 1 corresponde a las pruebas realizadas a 225 °C y alta presión, la nº 2 a las realizadas a 225 °C sin presión de nitrógeno, la 3 a las realizadas a 200 °C y alta presión y la 4 a las hechas a 200 °C sin presión de nitrógeno.

De la figura nº 14 se deduce que a 225 °C en las pruebas rea-

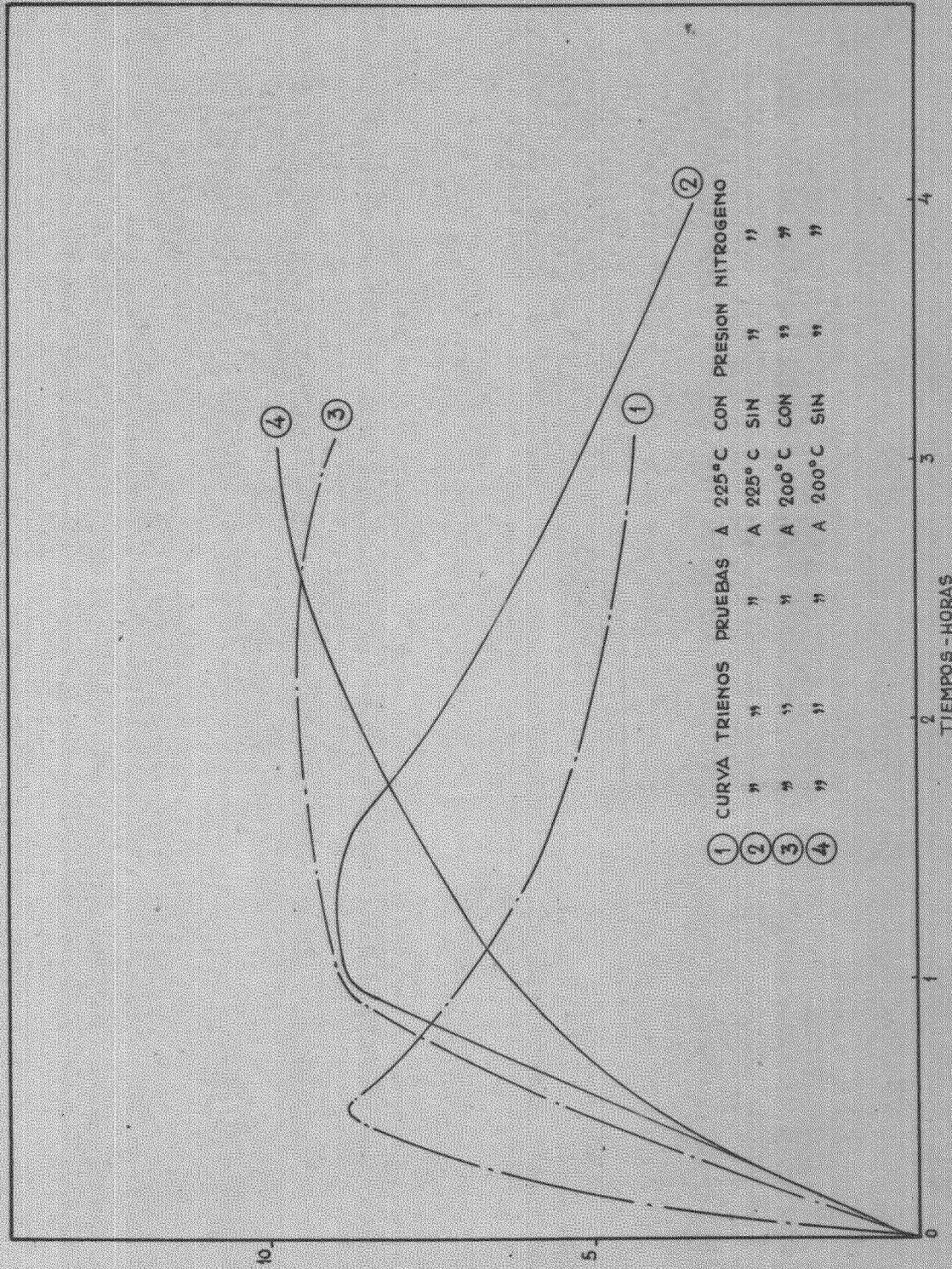


FIG. 14.- ISOMERIZACION ALCALINA DE ACEITE DE LINAZA (TRIEENOS).

lizadas a alta presión se alcanza un máximo, correspondiente a los trienos, a la media hora de reacción descendiendo la curva a continuación bruscamente. Este máximo se consigue a la hora y media en las pruebas realizadas sin presión de nitrógeno, descendiendo esta curva más lentamente.

A 200 °C la curva correspondiente a las pruebas realizadas a presión elevada, alcanza un máximo de conjugación de trienos a las dos horas de reacción descendiendo a continuación. En las pruebas efectuadas sin presión de nitrógeno, la curva es ascendente, es decir, que al cabo de tres horas de reacción no se alcanza el máximo de conjugación.

C.- Discusión de los resultados.-

=====

Se han realizado ensayos de isomerización en autoclave cerrado con aceites de soja y linaza, operando a diversas temperaturas y soluciones acuosas de sosa. La presión ha sido en algunos casos la correspondiente al vapor de agua, a la temperatura de trabajo, En otros se ha introducido nitrógeno a alta presión de modo que la presión total de trabajo a la temperatura a que se opera sea de 150 atmósferas, mucho más elevada que en los casos anteriores.

En todos los ensayos se consigue un grado de conjugación similar a los obtenidos en la isomerización alcalina a la presión ordinaria, pero en un tiempo más corto y con un consumo de álcali bastante menor, casi el teórico para la saponificación de los aceites. Sin embargo la mayor ventaja obtenida con el empleo de

la presión consiste en poder utilizar el agua como disolvente, en lugar de los polialcoholes necesarios para alcanzar la temperatura de isomerización cuando se trabaja sin presión, y cuyo elevado precio hace muchas veces prohibitiva la aplicación de la isomerización alcalina en escala industrial.

La temperatura tiene una gran influencia sobre la isomerización a presión. Así vemos que en los ensayos realizados con aceite de soja a 180 °C y dos horas de duración, las conjugaciones totales obtenidas en las pruebas realizadas a 7,9 y 150 atmósferas son respectivamente 2,85 y 7,3 por ciento. Obteniéndose en las mismas condiciones pero a 225 °C conjugaciones del 35 y 42,66 por ciento. Se observa que por debajo de los 200 °C la velocidad de la reacción es demasiado pequeña, mientras que cuando se sobrepasa los 225 °C, la velocidad con que aumenta la conjugación es tan grande que se hace difícil seguir la marcha de la reacción. Esto se observa fácilmente en los ensayos realizados con aceite de linaza, en los que trabajando a presiones de 150 atmosferas y 225 °C se alcanza un máximo de conjugación a la media hora de tratamiento. Este mismo máximo se alcanza, trabajando a 25 atmósferas y 225 °C, a la hora de reacción.

Los 225 °C no conviene sobrepasarlos, pues a partir de esta temperatura se inician procesos de oxidación y degradación en la cadena de los ácidos grasos que destruyen los sistemas conjugados formados. Un fenómeno de esta naturaleza se observa al prolongar el tiempo de la reacción a 225°C, en que el porcentaje de conjugación, después de alcanzar un máximo empieza a disminuir. Este

descenso en la conjugación es particularmente apreciable en los diénicos, que se desaparecen mucho antes que los sistemas conjugados diénicos.

La influencia de la presión no es tan marcada como la temperatura aunque desde luego cuando se pasa de trabajar con las presiones que da el vapor de agua a trabajar con presiones adicionales de nitrógeno hasta alcanzar 150 atmósferas siempre se observa un aumento de la conjugación máxima alcanzada así como una reducción del tiempo de reacción necesario para alcanzar este máximo. Así en los ensayos realizados con aceite de soja, trabajando a 150 atmósferas de presión y 225 °C, se alcanza el máximo de conjugación a las dos horas de reacción, tardándose 2,5 horas en alcanzar el máximo al realizar los ensayos a 25 atmósferas. Igualmente, trabajando con este aceite a 200 °C, en las pruebas realizadas a 150 atmósferas se alcanzan porcentajes mayores de conjugación, en el mismo tiempo, que en las pruebas realizadas a 15 atmósferas. A 180 °C las diferencias obtenidas, entre las pruebas realizadas a alta presión y las realizadas a la presión de vapor de agua correspondiente a esa temperatura, son notables ya que, en el mismo tiempo, en el primer caso se obtiene una conjugación total del 7,3 % en contra de 2,85 % que se alcanza en el segundo, o sea, que hay una diferencia de casi 5 unidades entre estas pruebas.

Con el aceite de linaza, trabajando a 225 °C y 150 atmósferas de presión se alcanza un máximo de conjugación a la media hora de reacción. Este máximo se consigue, sin embargo, trabajando

a 225 °C y 25 atmósferas de presión a la hora de tratamiento. La conjugación, en ambos casos disminuye lentamente a partir del máximo. En los ensayos realizados a 200 °C y al igual que en las pruebas realizadas con aceite de soja, se alcanzan mayores porcentajes de conjugación en las pruebas realizadas a 150 atmósferas de presión.

IV.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

=====

Parte I.- Obtención de alcoholes grasos no saturados.-Resumen

Las experiencias efectuadas demuestran que la hidrogenación con cromito de cobre del grupo carboxilo, a presiones altas, puede hacerse sin que tenga lugar la hidrogenación del doble enlace etilénico, operando en presencia de carbonato de cadmio. Los rendimientos son casi cuantitativos, cuando se parte de ácido oleico.

Se aplicó el proceso a la obtención de alcoholes grasos a partir del aceite de orujo ácido, subproducto nacional típico de la industria oliverera. Los rendimientos obtenidos, aunque ligeramente inferiores a los conseguidos con el ácido oleico indican también una transformación casi cuantitativa en alcoholes grasos, con importante riqueza en alcohol oleílico. Se determinaron las condiciones óptimas de temperatura, presión y porcentaje de catalizador para realizar el proceso con el mínimo posible de formación de productos secundarios. Asimismo se aplicó el proceso también a la obtención de alcoholes grasos insaturados a partir de los ácidos grasos de los aceites de algodón, soja y linaza, habiéndose obtenido rendimientos considerables en alcoholes oleílico y linoleílico, pero no de linolenílico, debido a la reducción parcial de uno de los tres dobles enlaces del ácido linoléico.

De las experiencias realizadas y del análisis de los productos obtenidos en cada caso, creemos poder establecer las siguientes conclusiones de carácter general y no consignadas previamente en la bibliografía que conocemos.

Conclusiones

1ª.- La hidrogenación procede con mayor facilidad sobre los ácidos grasos que sobre los aceites correspondientes, siendo también más completa la protección de los dobles enlaces en los primeros.

2ª.- La protección del doble enlace es prácticamente total en el caso del ácido oleico, si se usa un porcentaje adecuado de carbonato de cadmio.

Cuando hay presentes, en la mezcla de ácidos grasos, ácido linoleico, parte de este se hidrogena hasta ácidos oleico; pero se obtienen también, aumentando la proporción de carbonato de cadmio, porcentajes importantes de alcohol linoleílico.

Si hay presentes ácidos linoleico y linolénico, en la mezcla de alcoholes grasos resultante no se encuentra alcohol linolenílico y sí, únicamente alcoholes oleílico y linoleílico.

3ª.- Cuando la mezcla de ácidos sometida a hidrogenación, contiene dobles enlaces conjugados, se observa una desaparición casi total de la conjugación en el producto de la hidrogenación, probablemente debida a que el agente protector no impide la hidrogenación parcial del sistema conjugado.

Parte II.- Influencia de la presión en la isomerización.-

Resumen

a).- Isomerización catalítica.- El objetivo perseguido en esta parte de nuestros ensayos era averiguar la influencia que puede ejercer la presión en la isomerización que ciertos catalizadores

metálicos producen a temperaturas relativamente elevadas en los aceites. Aunque el proceso no lleva consigo una reducción de volumen, cabía esperar una cierta influencia de la presión en la velocidad de la reacción, por hacerse más íntimo el contacto entre el catalizador y la sustancia reaccionante.

En numerosos ensayos realizados se ha comprobado, contra lo que se esperaba, que la influencia es negativa, es decir, que los porcentajes de conjugación que se obtienen en los sistemas de dobles enlaces, son menores operando a presión elevada, que haciéndolo a la presión ordinaria.

Algunas de las experiencias realizadas con catalizador de formiato de níquel, reducido sobre aceite de orujo, se apartaron del anterior comportamiento general, comprobándose en ellas una influencia positiva de la presión. Este hecho indujo a suponer que el azufre tuviera una cierta actuación en el proceso, realizándose para comprobarlo otra serie de ensayos. De ellos se deduce que la presencia de azufre hace disminuir el porcentaje de conjugación conseguido, pero en cambio reduce la influencia negativa de la presión, de forma que ya para una proporción de azufre del 1 en 10.000 las pruebas a presión y sin presión dan iguales porcentajes de conjugación.

En fin, en otra serie de ensayos realizados con aceites de linaza y madera de China (Tung) se comprueba que hay tendencia en la isomerización catalítica a alcanzar un equilibrio. Es decir, cuando se parte de aceite de madera de China, casi totalmente conjugado, la reacción conduce a un aceite en el que el porcentaje de conjugación es muy inferior al original. Por el contrario, partiendo de aceite de linaza se llega a un porcentaje de conjugación más alto que en el original, que es prácticamente mu-

lo. Ambas curvas deberían hacerse asintóticas, con el tiempo a un cierto porcentaje de conjugación que sería el de equilibrio. Este equilibrio, a juzgar por nuestros resultados, debe de ser de menor conjugación actuando a presión que actuando a la presión ordinaria.

b).- Isomerización alcalina.- Se han realizado ensayos de isomerización en autoclave cerrado con aceites de soja y linaza, operando a diversas temperaturas y con soluciones acuosas de sosa. La presión ha sido en algunos casos la correspondiente al vapor de agua, a la temperatura de trabajo. En otros se ha introducido nitrógeno a alta presión de modo que la presión total de trabajo a la temperatura a que se opera sea de 150 atmósferas, mucho más elevada que en los casos anteriores.

En todos los ensayos se consigue un grado de conjugación similar a los obtenidos en la isomerización alcalina a la presión ordinaria, pero en un tiempo más corto y con un consumo de álcali bastante menor, casi el teórico para la saponificación de los aceites. Sin embargo la mayor ventaja obtenida con el empleo de la presión consiste en poder utilizar el agua como disolvente, en lugar de los polialcoholes necesarios para alcanzar las temperaturas de isomerización cuando se trabaja sin presión, y cuyo elevado precio hace muchas veces prohibitiva la aplicación de la isomerización alcalina en escala industrial.

La temperatura tiene una gran influencia sobre la isomerización a presión. Así, por debajo de los 200 °C la velocidad de la reacción es demasiado pequeña, mientras que cuando se sobrepasan los 225 °C, la velocidad con que aumenta la conjugación es tan grande que se hace difícil seguir la marcha de la reacción. Esta temperatura no conviene sobrepasarla, pues a partir de ella, se

inician procesos de oxidación y degradación en la cadena de ácidos grasos, que destruyen los sistemas conjugados formados.

La influencia de la presión no es tan marcada como la de la temperatura, aunque desde luego, cuando se pasa de trabajar con las presiones que da el vapor de agua a 200 y 225 °C (unas 15 y 25 atmósferas respectivamente) a trabajar con presión adicional de nitrógeno hasta de 150 atmósferas, siempre se observa un ligero aumento en la conjugación máxima alcanzada así como una reducción del tiempo de reacción necesarios para alcanzar este máximo.

Conclusiones

1ª.- El efecto de la presión en la formación de sistemas conjugados en presencia de catalizadores de níquel es muy pequeño, observándose ligeras variaciones en los porcentajes de conjugación obtenidos, comparativamente a cuando se opera sin presión.

La obtención de un aumento o de una disminución en el porcentaje de conjugación parece depender de la naturaleza del soporte, más que del tipo de catalizador.

No se consigue, operando a presión, aumentar la velocidad del proceso de isomerización por catalizadores metálicos.

2ª.- En el caso de la isomerización alcalina, se observa un notable aumento de la velocidad del proceso cuando se opera a presión elevada, si bien el porcentaje final de conjugación obtenido no es más alto que cuando se opera sin presión durante un tiempo suficiente.

3ª.- La influencia de la temperatura es muy notable en la velocidad del proceso de isomerización alcalina, mientras que la presión no la afecta de una manera tan sensible.

- 4^a.- El trabajo a presión presenta la ventaja de poder utilizar soluciones acuosas de álcali en lugar de los costosos disolventes que se emplean en las técnicas de uso corriente en el laboratorio.
- 5^a.- También la cantidad de álcali necesaria para la isomerización alcalina a presión es mucho menor que la requerida a presión normal.
- 6^a.- Las experiencias realizadas con aceite de madera de China parecen indicar que hay tendencia en la isomerización a alcanzar un equilibrio, correspondiente a un determinado grado de conjugación.

Aunque los datos obtenidos son insuficientes para llegar a conclusiones definitivas a este respecto, parece observarse que el equilibrio alcanzado correspondería a un porcentaje de conjugación más bajo, cuando se opera a presión elevada.

BIBLIOGRAFIA

- =====
- (1).-- Bailey - Industrial Oil and Fat Products - E. 1.945
 - (2).-- Ralston - Fatty Acids and Their Derivatives - E. 1.948
 - (3).-- Bouveault y Blanc - Comp. Rend. 136, 1676 (1.903)
 - (4).-- Blanc - Am. Perfum. 17, 57 (1.922)
 - (5).-- Levene y Allen - J. Biol. Chem. 27, 433 (1.916)
 - (6).-- S. Kawai - Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 13, 254
(1.930)
 - (7).-- V.L. Hansley - J.A.C.S. 57, 2303 (1.935)
 - (8).-- V.M. Mitchovitch y G. Stefanovtch - Comp. Rend. 205, 386
(1.937)
 - (9).-- J.P. Kass, E.S. Miller y G. Burr - J.A.C.S. 61, 482 (1.938)
 - (10).-- J.P. Kass y G. Burr - J.A.C.S. 62, 1796 (1.940)
 - (11).-- Anglaret y Palfrey - Comp. Rend. 223, 205 (1.946)
 - (12).-- Hansley - Ind. Eng. Chem. 39, 55 (1.947)
 - (13).-- Schmidt - Ber. 64B, 2051 (1.931)
 - (14).-- W. Schraut - Pat. Alem. 56.471 y 56.488 (1.928)
 - (15).-- W. Schraut - Chem. Ztg. 55, 3 (1.931)
 - (16).-- W. Schraut, O. Schenk y K. Stickdorn - Ber. 64, 1314 (1931)
 - (17).-- Adkins y Kramer - J.A.C.S. 52, 4349 (1.930)
 - (18).-- Adkins y Connor - J.A.C.S. 53, 1091 (1.931)
 - (19).-- Adkins y Folkers - J.A.C.S. 53, 1095 (1.931)
 - (20).-- Lazier - Pat. Amer. 1.839.974 (1.932)
 - (21).-- Böhme Pat. Brit. 356.606 (1.930)
 - (22).-- H. Th. Böhme - Pat. Brit. 358.869 (1.930)
 - (23).-- Normann - Pat. Alem. 617.542 (1.935)
 - (24).-- Normann - Pat. Alem. 642. 518 (1.937)

- (25).-- Norman - Pat. Alem. 648.510 (1.937)
- (26).-- S. Ueno, J. Komori y A. Kishimoto - J.S.C. Ind. Japan 48, 78 (1.948)
- (27).-- Connor, Folkers y Adkins - J.A.C.S. 54, 1138 (1.932)
- (28).-- Lazier - Pat. Amer. 1.839.974 (1.932)
- (29).-- Lazier - Pat. Amer. 2.094.127 (1.937)
- (30).-- Du Pont de Nemours - Pat. Brit. 399. 848 (1.933)
- (31).-- Willemart, Loury y Evevaerts - Oleag. 3, 68 (1.948)
- (32).-- G. Natta - Pat. Ital. 420.974 (1.949)
- (33).-- G. Natta - Pat. Ital. 430.809 (1.950)
- (34).-- P.T. Adams, R.E. Selff y B. Tolbert - J.A.C.S. 74, 2416 (1.952)
- (35).-- Masayasu Takao - Pat. Jap. 4221 (1.953)
- (36).-- J.G. Kane y K.B. Kulkarni - J. Sci. Ind. Research (India) 13B; 890 (1.954)
- (37).-- Böhme - Pat. Franc. 819.255 (1937)
- (38).-- Schuckmann G.V. - Pat. Amer. 2.332.834
- (39).-- Bag y Egupov - C.A. 39, 4767 (1.945)
- (40).-- Nippon Chisschiryô K.K. - Pat. Jap. 102.105 (1.933)
- (41).-- Ueno S. y Komatsu R. - J.S.C. Ind. Japan 41, 62 (1.938)
- (42).-- Procter & Gamble Co. - Pat. Brit. 584.939 y 585.219 (1947)
- (43).-- Richardson y Taylor - Pat. Amer. 2.340.343-4 (1.944)
- (44).-- Richardson Y Taylor - Pat. Amer. 2.340.687 (1.944)
- (45).-- Richardson y Taylor - Pat. Amer. 2.340.688 (1.944)
- (46).-- Richardson y Taylor - Pat. Amer. 2.340.690-1 (1.944)
- (47).-- Procter & Gamble Co. Pat. Brit. 570.957 (1.945)
- (48).-- Procter & Gamble Co. - Pat. Brit. 573.788 (1.945)
- (49).-- S. Komori y Y. Kotani - J.C.S. Japan Ind. Chem. Sect. 53, 223 (1.950)

- (50).-- Sauer y Adkins - J.A.C.S. 59, 1-3 (1.937)
- (51).-- Sinozaki y Sumi - J. Agr. Chem. Soc. Japan 1117-29 (1938)
- (52).-- Komori S. - J.Soc. Chem. Ind. Japan 42, 46 (1.939)
- (53).-- Komori S. - J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, 34 (1.940)
- (54).-- Komori S. - J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, 428 (1.940)
- (55).-- Rittmeister W. - Pat. Amer. 2. 374.379 (1.945)
- (56).-- Richardson A.S. - Pat. Amer. 2.375.495 (1.945)
- (57).-- N.V. Olieraffinaderj "Zuilen" Pat. Holand. 83.379 (1.956)
- (58).-- Bahi EL-Din Gebril - Oil and Soap (Egipto)426, 464 (1957)
- (59).-- S.P. Lighthelm y Col. - J.Chem.Soc. 3187-90 (1.950)
- (60).-- S. Masuyama - J. Agr. Chem. Soc. Japan 26, 524-7, 622-5
(1.952)
- (61).-- E.H. Gruger Jr. - Comm, Fisheries Rev. 19, 13-17 (1.957)
- (62).-- C.P. Kappelmeier, Farben Ztg. 38, 1018-102, 1077-1079
(1.933) (Bayley 414 (1.951)
- (63).-- Bradley T.F. - Ind. Eng. Chem. 29, 440-45 (1.937)
- (64).--W. H. Carothers y J. A. Arvin-J.A.C.S. 51, 2548-70 (1929)
- (65).-- R.H.Kienle - Ind. Eng. Chem. 22, 590-94 (1.930)
- (66).-- Bradley - Ind. ~~Oil. Chem.~~ and. Fat Products 418 (1.951)
- (67).-- J.P. Kass, en la obra de J.J. Matiello "Protective and De-
corative Coating", vol. IV, N.Y. 1944
- (68).-- Moore - J. Soc. Chem. Ind. 38, 320T (1.919)
- (69).-- T.P. Hilditch y N. Vidyarthi - Proc. Roy. Soc. A-112, 522
563 (1.929)
- (70).-- T.P.Hilditch - J.Chem Soc. Ind. 51, 198T (1.932)
- (71).-- H.S. Watermann y Col. - Rec.Trav. Chem. 50, 279, 679 (1930)
- (72).-- A.E. Bradley y G.S. Fischer - Oil and Soap 32, 14 (1946)
- (73).-- C.J. O'Boyle - Ind. Eng. Chem. 42, 1705 (1.950)
- (74).-- H.J. Watermann y Col.- Chem. Weekb 26, 566 (1.929)

- (75).-- H.J. Waterman y Col. - Alg. Fet. Oil Zeig. 28, 277 (1931)
- (76).-- S.B. Radlove y Col. - Ind. Eng. Chem. 38, 997 (1.946)
- (77).-- J.C. Cowan J.A.O.C.S. 27, 492 (1.950)
- (78).-- M.Masuno y Col. - J. Nipon Oil Tec. Soc. 3, 1-2 (1.950)
- (79).-- R. Rigamonti - Olearia 7, 139-43 (1.952)
- (80).-- R. Rigamonti - Olearia 7, 183-7 (1.953)
- (81).-- G. Catravas - Boletin Iterg (1.953)
- (82).-- B.A. Ellis y R.A. Jones - Analyst 61, 8r (1.936)
- (83).-- Radlove y Col. - Ind. Eng. Chem. 38, 997 (1.946)
- (84).-- A. Turk y P.D. Boone - Oil and. Soap 21, 321 (1.944)
- (85).-- M. Pestener y J Tschinkel- Fette u Seifen 50, 153 (1.943)
- (86).-- G.N.Catravas y G. Knafo - Boletin Iterg 6, 43 (1.952)
- (87).-- J.P. Kass y G.O. Burr J.A.C.S. 61, 1063 (1.939)
- (88).-- J.H. Skellon - Chemistry & Industry 302 (1.953)
- (89).-- Turk y Boone - Pat. Amer. 2.405.380 (1.946)
- (90).-- Unilever Ltd. - Pat. Brit. 693.981 (1.953)
- (91).-- J. Martinez Moreno y Col. - Anales F. y Q. 11, 743 (1951)
- (92).-- Varrentrapp - Pharm. Z. Blatt 11, 473 (1.840)
- (93).--Schicht y Grunn - Pat. Alem. 287.660 (1.914)
- (94).-- Morton y Col. - Biochem. J. 25, 20 (1.931)
- (95).-- Gillan y Col. - Biochem. J. 25, 30 (1.931)
- (96).-- W. J. Dann y T. Moore - Biochem. J. 27, 1166 (1.933)
- (97).-- T.H Moore - Biochem. J. 31, 138 (1.937)
- (98).-- J.P. Kass y G.O. Burr - J.A.C.S. 61, 3292 (1.939)
- (99).-- Kass, Miller y Burr J.A.C.S. 61, 482 (1939)
- (100).-- A. Vázquez - Grasas y Aceites 6, 233-39, 290-97 (1.955)
- (101).-- Bradley - Pat. Amer. 2.350.583 (1.944)
- (102).-- Bradley y Ricardson - Ind. Eng. Che. 34, 237 (1.942)
- (103).-- Kirschenbauer - Pat. Amer. 2.389.260 (1.945)
- (104).-- J.C. Cowan - Ind. Eng. Chem. 294-303 (1.949)

Reunido el Tribunal en la fecha por los abajo firmantes,
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
Don Rafael Establier Tonegro titulada _____
_____ acordó aprobarla y otorgarle la
calificación de Sobresaliente

Sevilla, a 21 de noviembre de 1958

El Vocal,	El Vocal,	El Vocal,
El Vocal Presidente,		El Vocal Secretario,