



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 029 772

② Número de solicitud: 9100429

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: B01J 29/08

C07C 69/58

//C10M 105/34

⑫

## PATENTE DE INVENCION

A6

② Fecha de presentación: **19.02.91**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.09.92**

④ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.09.92**

⑦ Titular/es:  
**Universidad Politécnica de Valencia  
Camino de Vera s/n  
Valencia, ES**

⑦ Inventor/es:  
**Aracil Mira, José;  
Corma Canos, Avelino y  
Martínez González, Mercedes**

⑦ Agente: **No consta.**

⑤ Título: **Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador.**

⑤ Resumen:  
Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador.  
Procedimiento para la preparación de un producto análogo al aceite de jojoba por esterilización de ácido oleico con alcoholes oleicos utilizando zeolitas ultraestables como catalizador. La máxima actividad se observa con el producto desaluminizado con vapor y SiCl<sub>4</sub>. Mientras que las zeolitas ultraestables no catalizan la formación de esteres con > C<sub>36</sub> estas son muy activas y selectivas para formar esteres con C<sub>32</sub>-C<sub>36</sub>. Se describen las condiciones que ha de reunir el catalizador.

## DESCRIPCION

El aceite de jojoba es una sustancia aceitosa que se extrae por prensado en frío de las semillas de la *Simmondsia chinensis*, de la familia de las Buxáceas, un arbusto procedente de las zonas desérticas de California, Arizona y Nuevo México. Desde un punto de vista químico, este aceite es una mezcla natural de esteres de ácidos monocarboxílicos monoinsaturados de cadena larga ( $C_{18}$  a  $C_{24}$ ) con monoalcoholes también monoinsaturados y de cadena larga ( $C_{18}$  a  $C_{24}$ ), estando, en ambos, el doble enlace situado alrededor del  $C_9$ . A pesar de este doble enlace en el alcohol y en el ácido, a diferencia de los aceites grasos, no se enrancia permaneciendo estable durante muchos años; su punto de descomposición está alrededor de los  $300^{\circ}\text{C}$ . Su tolerancia por la piel y en uso interno es grande no siendo digerible.

Este aceite, junto al esperma de ballena, presenta unas características particulares de gran interés. Su utilización como lubricante es consecuencia de que su viscosidad permanece constante dentro de un amplio intervalo de temperaturas [Wisniak J., Benajahu H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17, 335 (1978)]. Su primera aplicación fue como productos cosmético y para jabones de cabeza (hair shampoos), ver, p.e. Masayuki [Masayuki T., Proceeding of the Second International Conference on Jojoba and theis Uses. México 149 (1976)] o un trabajo más reciente suyo [Masayuki T., Cosmetics and toiletries 95, 39 (1980)]. También puede citarse su uso con fines farmacéuticos [Mirov N.T., Econ. Bot. 6, 41 (1952); Hinds W.E., Patente US 2,487,336 (8 - 11 - 49)]. Su aplicación en la industria alimenticia está relacionada con la posibilidad de obtener, por hidrogenación, un producto céreo de punto de fusión superior a los  $70^{\circ}\text{C}$ ; en este sentido puede citarse la patente española 478.558 (12 - 3 - 79) que se refiere a composiciones de recubrimiento comestible basadas en aceite de jojoba.

Sin embargo, como se ha indicado al principio su principal aplicación es como lubricante. En este sentido cabe mencionar la patente de Arndt (patente US 2,921,874) del empleo del aceite de jojoba como aditivo a aceites de motores; la de Kuble (patente US 2,921,874) de utilización del aceite de jojoba para la lubricación en la extrusión en frío de metales; la de Brown et al. (patente US 4,360,387) en que composiciones a base de derivados de aceite de jojoba se utilizan en la lubricación de maquinaria alimenticia. La patente alemana 3,309,211 utiliza una mezcla de aceite de jojoba  $P_2S_5$  como lubricante y la 3,327,127, de la misma nacionalidad lo utilizan en una mezcla sulfoclorurada para mejorar las propiedades anticorrosivas y antidesgaste. La patente europea 0 308 651 (prioridad US 88186 de 29 - 3 - 89) emplea como lubricantes productos derivados del aceite de jojoba.

Finalmente, Miwa et al. ["Extreme - Pressure Lubricant Tests on Jojoba and Sperm Whale Oils", J. Amer. Oil Chemists' Soc. 56, 765 (1979)] comparan las propiedades lubricantes del aceite de jojoba sulfonado con las del aceite sulfonado de esperma.

Las dificultades de suministro de aceite de jojoba y de esperma de ballena han sugerido la necesidad de encontrar un procedimiento de síntesis capaz de suministrar a costos razonables cantidades suficientes de producto con propiedades análogas al natural.

En este sentido la patente española 520491 [prioridad de RFA P3208930.9 (12 - 3 - 82)] del Dr. Hans Leo Hülsman (para Dynamit Novel Aktiengesellschaft) en la que se reivindica un procedimiento de obtención de esteres céreos líquidos sintéticos por reacción de un ácido carboxílico insaturado con un alcohol graso insaturado de cadena lineal en presencia de un catalizador a una temperatura de  $120$  a  $200^{\circ}\text{C}$  (preferentemente de  $140$  a  $160^{\circ}\text{C}$ ), en ausencia de oxígeno, eliminando el agua formada durante la reacción.

En la patente se enumeran los distintos ácidos carboxílicos a emplear (en general ácidos grasos insaturados de  $C_{18}$  a  $C_{22}$ ) y alcoholes insaturados (alcoholes grasos insaturados de  $C_{16}$  a  $C_{22}$ ).

Aunque no se reivindica, en la Memoria se indica que como catalizadores se emplean *los usuales catalizadores de esterificación*, preferentemente sales de cinc, tales como acetato de cinc, o derivados orgánicos de ácido titánico, tales como titanato de tetrabutilo, Igualmente en la Memoria se indica que para la eliminación del agua se puede añadir un agente de arrastre, por ejemplo xileno, que, al final de la reacción se elimina, junto con los productos que no han reaccionado *de manera usual*.

Martínez y Aracil [Martínez M. y Aracil J., Ind. Eng. Chem. Res. 27,2179 - 2182 (1988)], describen la esterificación de ácido oléico con alcohol oléico para obtener un producto semejante al aceite de jojoba empleando un ácido de Lewis, tal como el  $\text{SnCl}_2$  o el  $\text{F}_6\text{Cl}_3$ , como catalizador, encontrando dificultades en la eliminación de impurezas metálicas del producto obtenido.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto análogo al aceite de jojoba por esterificación de ácido oleico con alcoholes oleicos utilizando zeolitas y ultraestables como

catalizador.

El proceso de la esterificación así como la utilización de catalizadores para conseguir la cinética de la reacción son sobradamente conocidos. La novedad de la presente invención reside en sustituir los catalizadores convencionales, basados en ácidos de Lewis, por un catalizador sólido fácilmente separable de los productos de la reacción por filtración evitando así la contaminación por metales pesados de aquellos productos.

El grupo de catalizadores reivindicados, denominados zeolitas ultraestables, son unas zeolitas para las que se consigue la máxima actividad por desaluminizado con vapor y  $\text{SiCl}_4$ .

Una particularidad interesante de estos catalizadores es que no catalizan la formación de esteres con mas de  $\text{C}_{36}$  mientras que son muy activos y selectivos para formar esteres con  $\text{C}_{32}$  -  $\text{C}_{36}$ .

Como es sabido, las zeolitas son unos silicatos, estructuralmente, definidos como tectosilicatos y químicamente como aluminosilicato hidratados de uno o más metales alcalinos, como el sodio o el potasio, o aluminoterreos, como el calcio y el bario, siendo menos comunes el estroncio y el magnesio. Dentro de la familia de las zeolitas, la faujasita, que da nombre a su grupo, es un tectosilicato de sodio, calcio y aluminio, hidratado, de fórmula  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [de acuerdo con esta fórmula el porcentaje de sodio teórico, expresado como  $\text{Na}_2\text{O}$ , es 5.68%, y la relación atómica Si/Al es de 2.08]; pertenece a la clase hexaquisoctaédrica del sistema cúbico y se presenta en cristales octaédricos, su peso específico es 1.92 y su dureza 5.5.

El catalizador reivindicado en la presente invención se caracteriza porque el contenido residual de sodio (expresado como  $\text{Na}_2\text{O}$ ) de la faujasita, después del tratamiento de estabilización, es menor del 5%, y preferiblemente menor del 1%. Otras características determinantes del catalizador son el tamaño de cristal y la relación atómica Si/Al de red; por lo que refiere al tamaño este debe ser menor de  $2 \mu\text{m}$ , preferiblemente menor de  $0.6 \mu\text{m}$ . En la TABLA I se muestra cómo el tamaño medio del cristal influye en el grado de conversión:

Tabla I					
Porcentaje de conversión					
Condiciones: Temperatura de la reacción $150^\circ\text{C}$					
Reacción molar ácido/alcohol, 1					
Presión 1 atm					
Cantidad de catalizador 0,3% en peso					
Tamaño medio del cristal $\mu\text{m}$	Tiempo de reacción, min				
	15	30	45	60	100
0.47	20.3	23.4	37.4	50.5	53.2
0.80	15.1	25.3	32.0	42.3	50.1
1.80	13.5	21.4	27.4	32.1	39.0

La relación atómica Si/Al de red no sólo controla la estabilidad, sino también la actividad y vida del catalizador. En este sentido hay que indicar que no sólo es importante la citada relación, sino también la manera de llevar a cabo la operación de desaluminización. Si se emplea un tratamiento con vapor de agua la relación debe encontrarse comprendida entre 3 y 8 (o mejor entre 3 y 6), mientras que si la desaluminización se lleva a cabo por métodos químicos, tal como su tratamiento con tetracloruro de silicio, la relación óptima se encuentra entre 6 y 30 (preferiblemente entre 6 y 20); este tratamiento también puede hacerse con hexafluorsilicato amónico. En la TABLA II puede verse esta influencia para dos tipos de zeolitas

(Ver Tabla II en la página siguiente.)

Tabla II  
Porcentaje de conversión  
Condiciones: Temperatura de la reacción 150°C  
Reacción molar ácido/alcohol, 1  
Presión 1 atm  
Cantidad de catalizador 0,3% en peso

	Zeolita A				Zeolita B		
Si/Al	3	9	21	32	3	13	30
60 min	36	35	43	47	45	48	44
100 min	42	44	50	52	49	60	53

Una vez definido el catalizador, la reacción conducente a la obtención de la cera líquida sigue el proceso convencional de la esterificación teniendo en cuenta solamente que, en este caso, se emplea un catalizador sólido, lo que presupone mantenerlo en suspensión por procedimientos convencionales (por ejemplo mediante una agitación enérgica), si la reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo o tipo CSTR.

Una característica importante de la presente invención es el carácter selectivo del catalizador que limita la posibilidad de obtención de ésteres con 38 o más átomos de carbono como puede verse en la TABLA III donde se muestra el grado de conversión con un determinado catalizador según el número de carbonos de éster a obtener:

Tabla III  
Porcentaje de conversión  
Condiciones: Temperatura de la reacción 150°C  
Reacción molar ácido/alcohol, 1  
Presión 1 atm  
Cantidad de catalizador 0,3% en peso

Fracción	Zeolita A	Zeolita B
C <sub>32-34</sub>	13.8	23.0
C <sub>36</sub>	46.2	37.0
C <sub>38-40</sub>	0.0	0.0
Total	60.0	60.0

#### Ejemplos

En primer lugar se exponen diversas formas de obtener el catalizador:

##### Ejemplo n°1:

##### Preparación de la Zeolita denominada A

Una zeolita del tipo Y con una relación atómica Si/Al de 2.5 fue intercambiada con iones  $\text{NH}_4^+$  siguiendo métodos conocidos [Zeolite Chemistry and Catalysis, Ed.J.A. Rabo, Monographie 171, 1976], hasta alcanzar un nivel de intercambio del 70%. Esta muestra fue calcinada a 600°C en presencia de vapor de agua durante 3 horas. La muestra resultante se intercambió de nuevo con iones  $\text{NH}_4^+$  hasta reducir el contenido de sodio en la zeolita por debajo del 1% del contenido original. La muestra final fue calcinada a 500°C, e introducida en el reactor.

##### Ejemplo n°2:

##### Preparación de la zeolita denominada B

Una muestra de zeolita ultraestable, fue preparada tratando la zeolita Y del ejemplo anterior, a 400°C en un reactor de lecho estático con una corriente de nitrógeno saturado de  $\text{Cl}_4\text{Si}$  durante un tiempo de 1 hora. Después de este tiempo se interrumpió el paso de  $\text{Cl}_4\text{Si}$ , pasando solo  $\text{N}_2$  durante media hora a 400°C. Una vez enfriada la muestra, se lavó con disolución acuosa tamponada a pH = 5. En una siguiente etapa se intercambió con iones  $\text{NH}_4^+$  siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo anterior, hasta

conseguir que el contenido de  $\text{Na}^+$  en la zeolita fue inferior al 1% del original.

A continuación se expone la forma de realizar la esterificación

5 Ejemplo n°3

En un reactor de mezcla completa de 100 mL de capacidad, provisto de un sistema para destilar a vacío, se introduce ácido oleico (> 97% de pureza) y alcohol oleico (grado técnico) en relación molar 1/1, y siendo la cantidad total de 60 g. Se añaden 0,18 g de zeolita Y ultraestable, desalunizada por tratamiento con vapor, con un tamaño de cristal promedio de  $0,80 \mu\text{m}$  y con una relación Si/Al de la zeolita NaY original de 2,4. El tamaño de la celda inidad de la zeolita ultraestable utilizada como catalizador en este ejemplo es de  $24,43 \text{ \AA}$ . Las condiciones de reacción fueron  $150^\circ\text{C}$  y presión atmosférica. El rendimiento de los esteres obtenidos después de 60 y 100 min de reacción fué respectivamente de 42 y 51%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador en la esterificación de ácido oleico con alcoholes oleicos, en el que la esterificación se lleva a cabo métodos convencionales, **caracterizado** porque se sustituyen los catalizadores convencionales basados en ácidos de Lewis, por un catalizador sólido, fácilmente separable de los productos de la reacción por filtración, evitando así la contaminación por metales pesados de aquellos productos.

2. Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador según la reivindicación 1, en la que tanto el ácido oleico como el alcohol empleado en la esterificación son productos comerciales en los que la suma de carbonos de ambos debe estar comprendida entre 32 y 36, preferiblemente 36.

3. Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador, según la reivindicaciones 1 y 2, en el que los catalizadores reivindicados, denominados zeolitas Y ultraestables, son unas zeolitas para las que se consigue la máxima actividad por procedimientos químicos, tales como desaluminizado con vapor y  $\text{SiCl}_4$ , hasta conseguir en la red una relación atómica de Si/Al entre 3 y 30.

4. Procedimiento para la preparación de un aceite semejante al de jojoba utilizando zeolitas ultraestables como catalizador, según la reivindicaciones 1 a 3, en el que los catalizadores reivindicados, denominados zeolitas Y ultraestables, se **caracterizan** por tener un tamaño de cristal no superior a  $2 \mu\text{m}$  y preferentemente entre 0,3 y  $0,8 \mu\text{m}$ .

25

30

35

40

45

50

55

60