



143656

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ACEITES ETÉREOS CON AYUDA DE AGENTES DE EXTRACCIÓN", a favor de la razón social holandesa N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, domiciliada en Haag (Holanda) 30, Carel van Bylandtlaan.

---ooOoo---

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aceites etéreos (esenciales) con ayuda de agentes de extracción.

- Es conocida la extracción de aceites etéreos, tales como aceite de limón, con alcohol acuoso, por ejemplo con objeto de separar el aceite de terpenas, que son insolubles en alcohol acuoso. Efectivamente, de este procedimiento puedan resultar aceites con grado elevado de pureza, es decir, aceites que prácticamente consisten en su totalidad de compuestos deseados, tales como citral, geraniol, linalool y similares, pero las pérdidas que lleva en sí son considerables y el procedimiento complicado.
- 5.
- 10.



- Ahora bien, se ha encontrado que las pérdidas pueden ser muy reducidas sencillamente, tratando los aceites con dos líquidos o mezclas de líquidos, consistiendo, por una parte, en uno o más compuestos orgánicos que contienen oxígeno con peso molecular bajo, o de un líquido que contiene uno o más de tales compuestos, y, por otra parte, en uno o más hidrocarburos, preferentemente con un contenido de a lo sumo doce átomos de carbono, o de líquidos que sustancialmente consisten en tales hidrocarburos.
- 15.
- 20.

- Las condiciones bajo las cuales es llevada a cabo la extracción, son escogidas de tal manera que se forman dos fases líquidas. Uno o más de los componentes de los aceites etéreos, son distribuidos en dichas dos fases en proporciones variables. Al extraer aceite de limón, el procedimiento puede ser llevado a cabo de modo que una fase principalmente contenga las terpenas, mientras en la otra fase se encuentran preferentemente los compuestos deseados, tales como citral, geraniol, linalool y similares.
- 25.
- 30.

También es posible aplicar la línea de separación entre los componentes de la mezcla en otro lugar, y de separar juntamente con las terpenas, por ejemplo uno de los componentes polares.

- 35.
- 40.
- De lo dicho se deduce que el procedimiento de este invento se caracteriza por tratar el aceite con dos líquidos o mezclas de líquidos que son, de todos modos, bajo las condiciones de trabajo, miscibles unos con otros hasta un grado limitado, y que, por una parte, consisten total- o sustancialmente en uno o varios compuestos orgánicos que contienen oxígeno y preferentemente con peso molecular bajo, y que, por otra parte, consisten total- o sustancialmente en uno o varios hidrocarburos que contienen preferentemente



45. no más de doce átomos de carbono. No es preciso que los dos líquidos o mezclas de líquidos empleados sean totalmente insolubles o solo debilmente solubles uno en otro. Es suficiente que no sean totalmente miscibles uno con otro en presencia del aceite a tratar.

50. El tratamiento tambien puede tener lugar en presencia de agua. Esto ofrece ciertas ventajas cuando la miscibilidad de los dos líquidos empleados fuese demasiado grande a la temperatura de tratamiento elegida. La adición de agua reduce entonces la miscibilidad o da lugar a miscibilidad reducida.

55. Como ejemplos de hidrocarburos con peso molecular bajo, que son particularmente apropiados, se citan los propano, butano, pentano, gasolinas ligeras y análogos; en cambio, los hidrocarburos no saturados, tales como pentenos, aromáticos, como benceno y naftenos como el ciclopentano, tambien se presentan para el caso.

60. Como ejemplos de hidrocarburos de peso molecular elevado se mencionan parafina líquida o un aceite lubricante bien refinado. Como compuestos orgánicos con peso molecular bajo, que contienen oxígeno y que son particularmente apropiados, se citan el metanol y etanol que por contingencia pueden contener agua, pudiendo, no obstante, emplearse tambien ketonas, tales como acetona, ésteres, tales como formiato de metilo, nitrocompuestos de peso molecular bajo, tales como nitrometano y análogos. Su punto de ebullición preferentemente ha de ser más bajo que el de los constituyentes odoríferos del aceite que han de concentrarse.

70. Los líquidos de extracción pueden ser separados de las fases líquidas formadas, de diversas maneras; por



75. ejemplo por destilación, rectificación, congelación, precipitación con sales, lavado (verbigracia con agua), etc.

Los puntos de ebullición o las escalas de ebullición de los dos líquidos de extracción se elegirán preferentemente inferiores a los del aceite a tratar o de los productos que poseen oxígeno, contenidos en aquél. Al recuperar los disolventes y obtener los extractos de valor, los productos que contienen oxígeno no necesitan ser destilados, lo que es ventajoso, puesto que su valor suele disminuir como resultado de la destilación.

85. Cuando se emplean agentes de extracción que consisten de hidrocarburos, se puede, sin embargo, elegir también los que tienen un punto de ebullición más elevado que el del aceite etéreo. En la mayoría de los casos esto no ofrece dificultad alguna, ya que los componentes disueltos en los agentes extractores del hidrocarburo pueden ser destilados sin dificultad y/o son menos valiosos que las mismas sustancias odoríferas. Es evidente que esta destilación también puede ser efectuada en el vacío. La temperatura a la que tiene lugar la refinación depende de la naturaleza del aceite etéreo y de los disolventes empleados. Por lo general, tendrá lugar a temperaturas normales o no muy elevadas, por ejemplo por debajo de 100° C. También son admisibles temperaturas más bajas.

100. La temperatura no necesita ser uniforme en todas las partes del aparato de extracción. En parte o en la totalidad del aparato puede existir una temperatura regulada. Como resultado de este control de temperatura, la temperatura más elevada puede presentarse en el centro o en un extremo o en ambos extremos del aparato. Regulando la temperatura en varios sitios del aparato, la miscibilidad de dos

105.



fases en contacto una con otra en algún punto del aparato de extracción puede ser variada a voluntad dentro de límites amplios.

110. Como aparato extractor, entre los aparatos conocidos, pueden ser empleados por ejemplo, una o más columnas horizontales o verticales, o uno o más mezcladores y separadores. Como separadores puede recurrirse a reposadoras o centrifugadoras.

115. La mezcla que ha de ser separada no necesita ser introducida en el centro del aparato extractor, sino que puede ser introducida también en un sitio emplazado asimétricamente con respecto a los extremos, y en ciertos casos hasta en uno de los extremos.

120. Antes de ser introducida, la mezcla a separar puede ser disuelta o dispersada en uno de los dos agentes de extracción. Con objeto de reducir la formación de emulsiones no fácilmente separables de una de las dos fases en la otra, pueden ser añadidas a la mezcla que ha de ser dividida, o a uno de los dos líquidos de extracción sustancias que rebajan la estabilidad de la emulsión.

125. El tratamiento de refinación, de acuerdo con el invento, puede ser aplicado de diversos modos. Puede tener lugar ya sea por etapas o gradualmente, es decir en una o más torres de purificación.

130. El aceite puede ser tratado periódicamente (el así llamado tratamiento de cochura) con la mezcla de extracción de líquidos, aunque el tratamiento también puede ser continuo. Además, también puede ser llevada a cabo la extracción por proceso simple o múltiple, en este último caso, preferentemente durante la aplicación del principio de la contracorriente. No obstante, también es factible el empleo

135.



del principio de la corriente transversal (véase diagrama en la fig. 8, página 307 de "Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde", vol. II, 1935).

140. Cuando el procedimiento ha de ser continuo, el aceite a tratar puede ser introducido por ejemplo por un sitio apropiado del aparato de extracción, por ejemplo por una columna que alimenta un disolvente o mezcla de disolvente en un extremo y el otro disolvente en el otro extremo. En cualquiera de los extremos, la fase de extracción y la fase de refinado formadas son igualmente evacuadas.

Ejemplo 1.

150. En un aparato de extracción aproximadamente horizontal (1), provisto de un eje (3) con batidores de aletas (4), (véase la figura), consistiendo sucesivamente de cámaras de mezcla (6) y espacios de reposo (5), separados entre sí por paredes verticales perforadas (2) o tamices, cuyo aparato es mantenido a una temperatura aproximadamente de 20° C, se introduce por C aceite de limón crudo con un contenido de citral de 4% en peso, y de una cantidad de otras sustancias etéreas con un contenido de oxígeno, estimada en unos 4.5 % en peso, consistiendo el remanente en terpenas y sesquiterpenas. Por A se introduce metanol concentrado al 90 % en cantidad de 3 vol por 1 vol de aceite de limón, y por G una fracción de gasolina que hierve entre 40 y 60° C en cantidad de 1 vol por 1 vol de aceite de limón (habiendo sido saturados previa y mutuamente la gasolina y el metanol). Por Z es evacuada la fase alcohólica que, después de haber separado el líquido extractor, contiene 40 % en peso de citral, está constituida por lo demás principalmente por las otras sustancias etéreas presentes en el aceite, mientras por T se evacua la fase de la gasolina que después de haber separado el agente extractor, está constituida substancialmente de terpenas y sesquiterpenas.



Ejemplo II.

170. Aceite de limón de Sicilia exprimido a mano, con un contenido de 3.8% en peso de aldehido calculado como citral, dió un rendimiento de 8.2% de un aceite conteniendo 40.9% de citral (determinado por el método hidroxilaminico).

175. El rendimiento en aldehido calculado sobre esto, fué entre 86 - 87%. Las constantes fisicas de este aceite eran:

d ₁₅	0.9352
20	
n _d	1.4810
a _d	+ 1.915'

180.	soluble en	1/2 vol de alcohol al 80%
		3 " " " " 70%
		15 " " " " 60%

La característica de este aceite, principalmente por lo que a su solubilidad se refiere, indica que solamente puede tener indicios de hidrocarburo.

185. El peso específico es mayor que cualquier otro hasta ahora escrito y publicado. Esto puede ser debido al hecho de que todo el Limettin (dimetoxicumarina) contenido en el aceite original de limón, se halla presente en el aceite exento de terpena.

190. Los métodos que requieren la destilación del aceite, rinden productos que solo contienen indicios de este producto de punto de ebullición elevado.

195. Reposando durante algún tiempo, parte del Limettin se separaba en forma de bellos cristales que después de recristalización desde el metanol diluido, tenía un punto de fusión de 145 - 146° C.

El sabor y olor resultaban excelentes, y como para la extracción se emplearon líquidos puros, no quedaba indicio de olor residual alguno de cualquiera de los disolventes.

Ejemplo III.



200. Un aceite dulce de naranjas de la Guinea fué sometido a la extracción y rendía 4.4% de un aceite libre de terpena, mostrando las propiedades siguientes:

d_{15} 0.9137
 \hat{a}_d + 11°50'

205. soluble en 2 vol de alcohol al 70 %
 10 " " " " 50 %
 (debilmente turbio)
 15 " " " " 60 %
 (Claro).

210. Son muy notables, en este caso, el peso específico elevado y la rotación óptica baja, que ambos confirman los resultados del ensayo de la solubilidad, lo que es casi una garantía de que ningún hidrocarburo queda en el aceite libre de terpenas.

215. Nunca han sido descritos en la literatura técnica aceites que presentan las propiedades mencionadas.

Ejemplo IV. Preparación de aceite de jengibre, libre de terpena.

Es sabido que la destilación de aceite de jengibre, incluso en el vacío fuerte, quita el olor.

220. Mediante el procedimiento descrito, es posible preparar sin dificultad alguna aceite de jengibre libre de terpena, en forma de liquido muy viscoso de color de paja pálido, que presenta las siguientes propiedades:

225. d_{15} 0.9512
 d_{20}
 n_d 1.485
 \hat{a}_d aprox. 0°,

soluble en 2-2 1/2 de vol de alcohol al 70%.

230. En los ejemplos II, III y IV, se empleó el pentano como disolvente para las terpenas y el metilo diluido como solvente para los compuestos oxigenados.

Ejemplo V.



100 partes en volumen de un aceite de alcaravea comercial fueron tratadas en una etapa con 20 partes en volumen de pentano y 100 partes en volumen de nitrometano a - 27° C.

235. Se obtuvieron 70 partes de extracto constituido por 62 partes en volumen de carvona y 38 partes en volumen de carvena. La composición del aceite de alcaravea original era de 51 partes en volumen de carvona y 49 partes en volumen de carvena.

240. Ejemplo VI.

25 partes en volumen de un aceite de limón natural fueron tratadas a - 15° C con 100 partes en volumen de formiato metílico y 100 partes en volumen de gasolina libre de aroma, que hierve entre 60 y 80° C, con lo cual se obtuvieron 9 partes en volumen de extracto con un contenido en citral de 5.8% en peso. El contenido en citral del aceite de limón original era de 3.8% en peso.

245.

Ejemplo VII.

20 parte en volumen del aceite de limón indicado en el ejemplo anterior, fueron tratadas a - 65° C con 40 partes en volumen de acetona y 40 partes en volumen de gasolina exenta de aroma, que hierve entre 60 y 80° C, obteniéndose de este modo 7 partes en volumen de extracto con un contenido en citral de 8.4% en peso.

250.

255. También es posible dividir la mezcla en más de dos componentes. Esto puede ser efectuado, sometiendo uno de los productos o ambos, es decir el extracto y/o el residuo (refinado) obtenidos en el proceso antes mencionado, a una segunda extracción, por ejemplo de la clase como la del procedimiento del invento.

260.

A parte de los dos productos finales, pueden ser obtenidos, sin embargo, también productos intermedios, por



ejemplo separando en uno o varios sitios entre los extremos del sistema de extracción una parte de la fase o fases allí presentes, despojando la fase deseada de los disolventes y reintegrando contingentemente los disolventes en el mismo lugar al sistema.

El invento puede ser aplicado para el tratamiento de toda clase de aceites etéreos.

270. El aceite de corteza de naranja por ejemplo, puede ser extraído para eliminar el citral y otras sustancias oxigenadas de la limonena. El aceite de lavanda que contiene ésteres, linalool, geraniol y sesquiterpenas, puede ser concentrado por separación del hidrocarburo, o puede ser dividido en varias fracciones por extracciones sucesivas.

275. Otros aceites esenciales que pueden ser extraídos son: aceite de rosa, aceite de romero, aceite de cebolla, aceite de lima, aceite de jasmín, aceite de anís, aceite de acacia, aceite de cálamo aromático, etc., aunque el invento no está limitado a ningún ejemplo específico descrito anteriormente.

285. En tanto que entran en consideración para el fin expuesto, las terpenas y sesquiterpenas pueden ser separadas de estos aceites, según el invento, o las diversas sustancias naturales olcrosas pueden ser aisladas de aquellos. En muchas extracciones, la separación no es efectuada entre los constituyentes polares y no polares, sino entre constituyentes polares con diferentes momentos polares.

N O T A

290. Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para el tratamiento de aceites etéreos con ayuda de agentes de extracción", que se caracteriza y



define por las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

295. ▲

1.- Procedimiento para el tratamiento de aceites etéreos con ayuda de agentes de extracción, caracterizado por la extracción de los aceites con dos líquidos o mezclas de líquidos que son, bajo las condiciones de trabajo, miscibles

300.

unos con otros dentro de cierto límite, y que, por una parte, son total- o sustancialmente uno o varios compuestos orgánicos que contienen oxígeno, preferentemente de peso molecular bajo, y que, por otra parte, son total- o sustancialmente uno o más hidrocarburos que preferentemente contienen no más de doce átomos de carbono.

305.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por efectuarse el tratamiento en presencia de agua que preferentemente ha sido diluida en el compuesto orgánico que contiene oxígeno, antes del tratamiento.

310.

3.- Procedimiento para el tratamiento de aceites etéreos con ayuda de agentes de extracción.

Consta la presente memoria de once hojas foliadas y escritas por una sola cara.

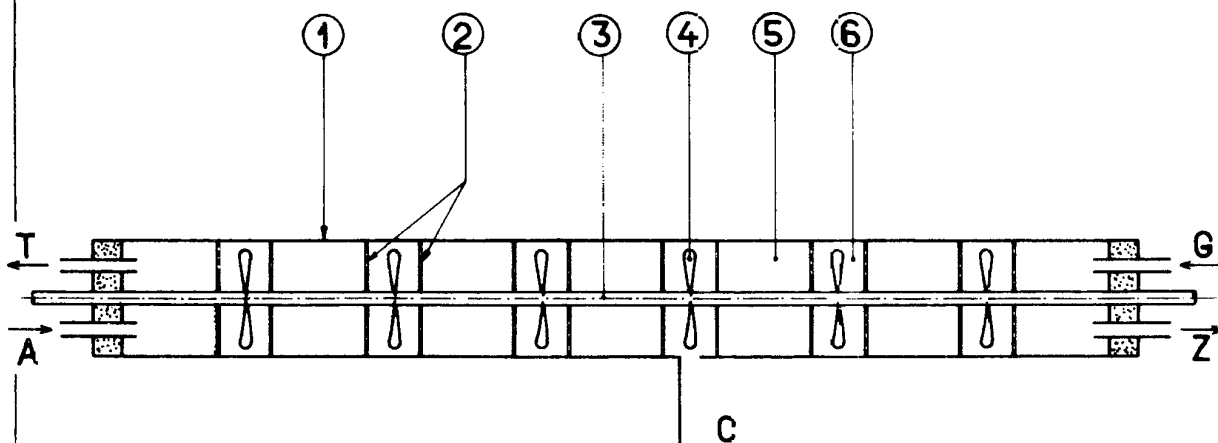
Barcelona, a 17 de Abril de 1937.

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

p.a. JAIME ISERN

p. p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Jaime Isern", written over a horizontal line.



Barcelona 17 Abril 1937

Jaime Isern

P.P. *[Signature]*