



P A T E N T E
DE
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.

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5 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 inso-
lubles en alcohol acuoso. Efectivamente, de este procedimiento
pueden resultar aceites con grado elevado de pureza, es
decir, aceites que prácticamente consisten en su totalidad
10 de compuestos deseados, tales como citral, geraniol, lina-
lool y similares, pero las pérdidas que lleva en sí son con-
siderables y el procedimiento complicado.

 Ahora bien, se ha encontrado que las pérdidas
pueden ser muy reducidas sencillamente, tratando los aceites
15 con dos líquidos o mezclas de líquidos, consistiendo, por



una parte, en uno o más compuestos orgánicos que con-
tiene 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
20 contenido de a lo sumo doce átomos de carbono, o de líqui-
dos que sustancialmente consisten en tales hidrocarburos.

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
25 aceites etéreos, son distribuidos en dichas dos fases en
proporciones variables. Al extraer aceite de limón, el pro-
cedimiento 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,
30 tales como citral, geraniol, linalool y similares.

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

35 De lo dicho se deduce que el procedimiento de
este invento se caracteriza por tratar el aceite con dos lí-
quidos 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-
40 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
no más de doce átomos de carbono. No es preciso que los dos
líquidos o mezclas de líquidos empleados sean totalmente in-
45 solubles o solo debilmente solubles uno en otro. Es suficien-



te que no sean totalmente miscibles uno con otro en presencia del aceite a tratar.

El tratamiento también 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.

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, también se prestan para el caso.

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 también 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.

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



80 ductos que poseen oxígeno, contenidos en aquél. Al recu-
perar los disolventes y obtener los extractos de valor, los
productos que contienen oxígeno no necesitan ser destila-
dos, lo que es ventajoso, puesto que su valor suele dismi-
nuir como resultado de la destilación.

85 Cuando se emplean agentes de extracción que con-
sisten de hidrocarburos, se puede, sin embargo, elegir tam-
bién 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

90 en los agentes extractores del hidrocarburo pueden ser des-
tilados sin dificultad y/o son menos valiosos que las mis-
mas 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

95 del aceite etéreo y de los disolventes empleados. Por lo
general, tendrá lugar a temperaturas normales o no muy ele-
vadas, por ejemplo por debajo de 100°C. También son admi-
sibles temperaturas más bajas.

La temperatura no necesita ser uniforme en todas
100 las partes del aparato de extracción. En parte o en la to-
talidad del aparato puede existir una temperatura regulada.
Como resultado de este control de temperatura, la tempera-
tura más elevada puede presentarse en el centro o en un ex-
tremo o en ambos extremos del aparato. Regulando la tempe-
105 ratura en varios sitios del aparato, la miscibilidad de dos
fases en contacto una con otra en algún punto del aparato
de extracción puede ser variada a voluntad dentro de limi-
tes amplios.

Como aparato extractor, entre los aparatos cono-
110 cidos, pueden ser empleados por ejemplo, una o más columnas
horizontales o verticales, o uno o más mezcladores y sepa-



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

135

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



145 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 I.

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 si por paredes verticales perforadas (2) o támices, cuyo aparato es mantenido a una temperatura aproximadamente de 20°C, se introduce por C aceite de limón crudo con un
155 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
160 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
165 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.
170

Ejemplo II.

Aceite de limón de Sicilia exprimido a mano, con un contenido de 3.8% en peso de aldehído 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 aldehído calculado sobre esto, fué entre 86-87%. Las constantes físicas de este aceite eran:

	d_{15}		0.9352
	n_d^{20}		1.4810
180	α_d	+	1°15'
	soluble en	1/2 vol de alcohol al	80%
		3 " " " "	70%
		15 " " " "	60%

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

190 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.

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.

200 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.

205 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}
 α_d

0.9137

+ 11°50'

210

soluble en

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

215

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.

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

220

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.

225

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

d_{15} 0.9512

n_d^{20} 1.485

α_d aprox. 0°,

230

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

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.

235

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 . 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.

245

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.

250

Ejemplo VII.

255

20 partes 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.

260

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.



265 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
270 lugar al sistema.

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

275 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.

280 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 in-
vento no está limitado a ningún ejemplo específico descri-
to anteriormente.

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



N O T A.

295

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:

300

305

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 unos con otros dentro de cierto limite, 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.

310

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

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

315

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.



Sebastián para Burgos a

5 FEB. 1938

II Año Triunfal.

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM
MAATSCHAPPIJ.

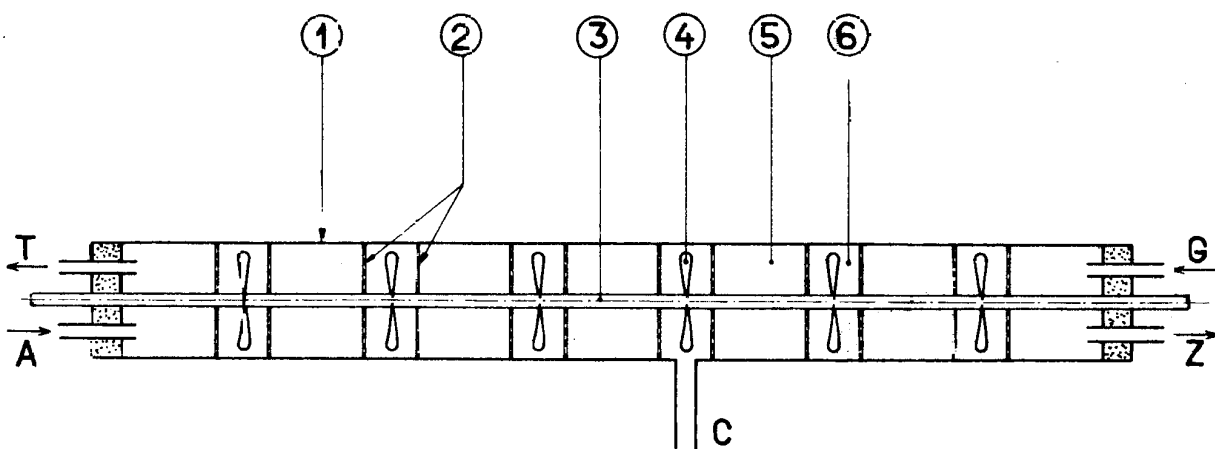
P.A.

ALBERTO DE ELZABURU
Agente de la Propiedad Industrial

P.P. *J. R. Alvarado*



1 4 6 7 3



P.A.

ALBERTO DE ELZALORU
Agente en la Propiedad Industrial.

R.P. *J. López Alvarado*