

P. 3.006 :

A. 2021

164284

31 DIC



164284

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

31 DIC. 1943

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de Vereinigte Cellfabriken Hubbe & Faresholtz,
entidad alemana, establecida en Reichspräsidentenstr.
66, Magdeburgo, ALEMANIA, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACIDOS GRASOS
Y CEROS PRODUCTOS DE OXIDACION".

=====
En la oxidación de hidrocarburos, por ejem-
plo a base de parafina, para obtener ácidos grasos y



164284

5 productos similares, se obtienen productos oxidados brutos que además de ácidos grasos insolubles en agua contienen ácidos grasos y otras sustancias solubles en ella, como alcoholes, aldehidos, quetonas, otros ácidos orgánicos y similares. Además en los productos oxidados brutos existen aún cantidades notables de materia insaponificable, esto es, de hidrocarburos no modificados o poco modificados por la oxidación. Hasta ahora estas mezclas se elaboraban muchas veces, después de una

10 saponificación de los ácidos grasos, separando por destilación, extracción y otras medidas, en su mayoría físicas las partes insaponificables de la mezcla. Los jabones o soluciones de los mismos contenían, después de este tratamiento, además de los ácidos grasos insolubles en agua, sustancias solubles en ella, de las cuales se había formado una cantidad adicional por las medidas encaminadas a separar las partes insaponificables o a mejorar la calidad de los ácidos grasos (refinación por calentamiento a unos 280-350°).

15 Hasta ahora los jabones o soluciones de los mismos se descomponían comúnmente con ácidos minerales, especialmente ácido sulfúrico. De este modo se separaban los ácidos grasos insolubles en agua, al paso que a las aguas de descomposición pasaban las sales de los ácidos minerales formadas por la disociación, y una parte de los productos de oxidación solubles en agua. Estas aguas de disociación o descomposición se daban hasta ahora por pérdidas,

20

25

31



164284

5 porque no habia ninguna posibilidad de elaborarlos para
obtener productos puros o concentrados. Los ácidos gra-
sos insolubles en agua se levaban para libertarlos de
ácidos minerales, con lo cual por las aguas de lavado se
arrastraba otra parte de productos de oxidación solubles en
10 agua que estaban aún contenidos en dichos ácidos grasos,
parte que se perdía con dichas aguas. Pero como no se
puede trazar un límite definido entre los ácidos grasos
solubles e insolubles en agua, en este procedimiento de
trabajo se originaban aún más pérdidas de sustancias orgá-
nicas, porque también una parte considerable de ácidos
grasos insolubles en agua, a consecuencia del e-quili-
brio de solubilidad de las mezclas en presencia, era reco-
15 gida por las aguas de descomposición y por las de lavado.
Estas pérdidas son muy considerables, pues alcanzan has-
ta el 20%, referido a la parafina de la carga, cuando con-
tina la oxidación de los ácidos grasos que en determina-
das circunstancias se obtienen como productos oxidados
brutos.

20 Según el invento se evitan estas pérdidas por-
que del agua de descomposición que se produce al disco-
ciar los jabones con ácidos sulfúricos, después de sepa-
rar los ácidos grasos, se separa por enfriamiento el sul-
fato sódico como sal de Glauber, y el agua de descompo-
25 sición se vuelve a utilizar para disolver o descomponer
los jabones secos. Para ello la concentración en sulfato
sódico del agua de descomposición circulante se mantiene



5 tah baja, que no aparecen separaciones de sal sólida durante la descomposición, y adecuadamente tampoco al enfriar el agua de descomposición hasta el punto de transformación del sulfato sódico. Para ello es ventajoso no modificar la cantidad del agua de descomposición circulan-
te en el ciclo, lo cual, por ejemplo, se puede hacer reemplazando el agua de cristalización que se pierde por congelación de la sal de Glauber por agua nueva o agua de lavado que resulta de la decantación de la sal.

10 Por ejemplo, el agua de descomposición se enfría hasta que cristalizan cantidades suficientes de sal de Glauber. La sal se separa, por ejemplo, por centrifugación del agua de descomposición, en exceso, y puede libertarse de los ácidos grasos adheridos, por
15 decantación o lavado con agua enfriada. El agua de lavado, así como cantidades correspondientes de agua nueva, se añaden al agua de descomposición en tal cantidad que se vuelva a compensar la pérdida originada por la formación del agua de cristalización. De este
20 modo se puede evitar una concentración cada vez más fuerte del agua de descomposición, que podría conducir a que no se disolviera ya el sulfato sódico formado en la descomposición.

25 Es también ventajoso cuidar de que la concentración de los ácidos grasos solubles en agua no pase de una magnitud determinada, por ejemplo, derivando una parte del agua de descomposición para la ulterior ela-



1943

164284

boración, y completando correspondientemente en el ciclo la cantidad derivada, por ejemplo, con agua nueva. En efecto, al aumentar la concentración en ácidos grasos solubles en agua, disminuye la solubilidad del sulfato. Como la concentración de estos ácidos grasos se mantiene aproximadamente a la misma magnitud, resulta una forma óptima de funcionamiento en la descomposición de los jabones.

Cierto es que ya se ha propuesto un procedimiento por el cual el agua de disociación o descomposición se puede volver a emplear en el ciclo. Pero si no tiene lugar ninguna separación de la sal de Glauber por enfriamiento, lo cual tiene el inconveniente de que el sulfato sódico que se obtiene por encima del punto de transformación se lleva una parte considerable de ácidos grasos solubles e insolubles en agua, por lo cual debe también darse por perdida en un 20 % y tal vez en la mitad la ganancia indicada arriba. Además tiene lugar una hidrólisis más o menos intensa del agua de disociación o descomposición, de manera que este procedimiento no ofrece ninguna ventaja en la práctica.

En los procedimientos conocidos para obtener ácidos grasos por oxidación de hidrocarburos no saturados de esta molécula, las pérdidas de productos de oxidación solubles en agua y otros compuestos volátiles ejemplar además, porque una gran parte de las sustancias se deriva con los gases de los recipientes de oxida-



164284

dación, de los cuales solo puede recuperarse muy incompletamente y con notables dificultades y gastos. También estas pérdidas se evitan en su máxima parte por el procedimiento del presente invento, Realizando
5 la oxidación a una presión de varias atmósferas, por ejemplo, de 10 a 30 at., pueden, en efecto, quedar retenidas ampliamente en el producto oxidado líquido las sustancias más fácilmente volátiles. Si luego se saponifica el oxidado y los jabones se descomponen por el
10 procedimiento del invento, se pueden también recuperar las sustancias más fácilmente volátiles.

Según el invento, por ejemplo, los jabones secos que se han obtenido por saponificación de los productos oxidados brutos, - en su caso calentando a presión los jabones para separar lactonas y similares y separar las partes insaponificables por extracción o
15 destilación, - se tratan con el agua de descomposición de una carga de jabón anterior, en presencia del ácido sulfúrico necesario para la descomposición. Así se separan, como es sabido, en forma clara los ácidos grasos insolubles en agua. Estos ácidos se extraen y, sin ponerse en contacto con agua, esto es, sin lavado, se libertan por centrifugación de los últimos restos de
20 agua de descomposición y de las sales eventuales, después de neutralizar los vestigios de ácido sulfúrico existente. Finalmente el ácido graso puede destilarse, disponiéndose adecuadamente, para obtener áci-



1943

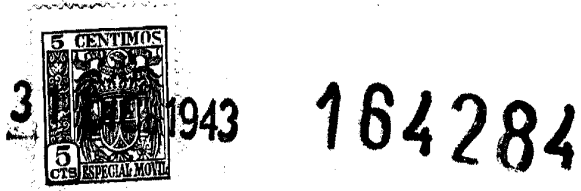
164284

dos grasos de baja molécula, uno o mas grados de desti-
lación previa montados para el fraccionamiento y que
trabajan a un vacio no muy alto. El agua de descompo-
sición contiene el sulfato sódico formado por la des-
composición de los ésteres, y también una parte de los
ácidos grasos solubles en agua. En su caso se liber-
ta por filtración de las impurezas mecánicas existen-
tes, como arena, partículas de carbón y similares, y
luego se enfria hasta la separación del sulfato sódico,
eligiéndose, por ejemplo, una temperatura entre -3° y
 $+10^{\circ}$, según el enriquecimiento en ácidos grasos solu-
bles en agua y según la solubilidad del sulfato sódico
que este determine. Almacianamente se enfria a unos
 $+5^{\circ}$. Como esta agua de disociación o descomposición
tienen un punto de congelación por lo común inferior
a -10° , se puede también realizar sin inconveniente un
enfriamiento más intenso. En el enfriamiento se separa
el sulfato sódico en forma de sal de Glauber cristali-
zada. La sal separada de la solución se puede liberar
por lavado de las pequeñas cantidades adheridas de solu-
ciones acuosas de ácidos grasos. En la formación de
cristales el sulfato sódico toma aproximadamente la
misma cantidad en peso de agua que se sustrae al agua de
disociación. Para reemplazar esta agua de cristali-
zación, se puede añadir ventajosamente el agua de la-
vado del sulfato sódico, para lo cual también los áci-
dos grasos solubles en agua adheridos a ella se recuperan



164284

volver de manera sencilla al ciclo. El sulfato sódico obtenido es de extraordinaria pureza, incluso cuando ha cristalizado de aguas de descomposición muy concentradas. En su caso se puede vender después de seco como excelente artículo comercial. No es necesaria una nueva recristalización del sulfato sódico. La sal de Glauber se separa del agua de descomposición adecuadamente por centrifugación. Pero la separación puede hacerse también por medio de dispositivos más sencillos, como filtros. El agua de descomposición que resulta vuelve al ácido, como antes se ha descrito, mezclada con el agua de lavado de la sal de Glauber, y se utiliza, juntamente con la cantidad de ácido necesaria, para descomponer la parte siguiente de jabón seco. En la disolución el jabón puede ser sólido, en polvo o derretido. Adecuadamente, si el procedimiento se ha de ajustar correspondiendo a la destilación de lo insaponificable, el jabón se emplea derretido, porque entonces la descomposición es instantánea. Si se usa jabón derretido, no es necesario calentar el agua de descomposición, que está por ejemplo a unos 5-10°. En cambio si se emplea jabón pulverizado, es conveniente calentar de antemano dicha agua a la temperatura de descomposición. Para conseguir una clara separación en dos capas de ácido graso y agua de descomposición, es adecuada una temperatura entre 80 y 90°. A consecuencia del contenido de sal relativamente alto del agua de descomposición, la



separación se realiza muy bien, sin que aparezcan emulsiones.

5 La ganancia que se obtiene con el procedimiento de trabajo según el invento, es ya muy considerable por el nuevo empleo del ácido sulfúrico sobrante contenido en el agua de descomposición. Después de once ciclos del agua de descomposición, se han amortizado los gastos del ácido sulfúrico que debe emplearse para una descomposición.

10 En el procedimiento del invento, a consecuencia del desplazamiento del equilibrio de solubilidad los ácidos grasos solubles en agua penetran en parte en los insolubles en ella (desalados) al paso que los ácidos grasos insolubles en agua se separan casi
15 sin residuo del agua de descomposición. De este modo se produce un mayor rendimiento de ácidos grasos insolubles en agua, de los llamados ácidos grasos brutos, que se manifiesta también en una mayor ganancia de productos destilados.

20 La elaboración de las aguas de descomposición puede hacerse de diversas maneras. Así una parte correspondiente de las aguas de disociación, que, por ejemplo, contienen sustancias orgánicas disueltas correspondiendo a un índice de ácido de unos 150 a 200,
25 se puede derivar del ciclo, y para obtener productos solubles en agua se puede libertar de los ácidos grasos, bien por destilación fraccionada, bien por los

31



164284

conocidos métodos de extracción. Esta última forma de trabajo es ventajosa porque, a pesar del enfriamiento anterior, el agua de descomposición contiene aún sulfato sódico, que puede precipitar en la destilación y ocasionar perturbaciones. Por ejemplo, la parte derivada del agua de descomposición se puede extraer con disolventes como éter etílico, piridina, bencol, cloroformo, tricloretileno, tetracloruro de carbono o mezclas de estas sustancias. Es conveniente extraer del agua de descomposición solo aproximadamente 50-80 % de los ácidos grasos existentes, para volver esta última al ciclo, porque la extracción de los ácidos grasos solubles en agua es cada vez más difícil al disminuir el índice de ácido del agua del ciclo. Del extracto se puede evaporar y recuperar el agente de extracción que hierve fácilmente. También se puede volver a emplear en el ciclo. Después de evaporar el agente de extracción pueden destilarse las sustancias extraídas restantes. Entonces se manifiesta que de este modo se pueden recuperar ácidos grasos de valor especialmente alto incluso de naturaleza polibásica. También esta destilación se puede realizar adecuadamente en varias etapas, de los cuales las primeras por ejemplo, funcionan a presión normal o en vacío ligero y las últimas a vacío alto. Se obtienen productos absolutamente claros como el agua y extraordinariamente puros, cuyas aplicaciones son de naturaleza múltiple. Estas sustancias son valiosas para la industria de barnices y sustancias arti-



164284

ficiales. Pero también se pueden elaborar para obtener aldehidos o alcoholes y sus derivados, como productos de sulfonación o de esterificación orgánica.

5 El ácido sulfúrico u otro ácido mineral necesario para la descomposición puede añadirse de diferentes maneras. O bien se disuelve el jabón en el agua de descomposición y se añade la cantidad de ácido nuevo necesaria para ella, o bien se añade antemano a dicha agua la cantidad de ácido necesaria y se realiza la

10 descomposición en la forma descrita. El ácido puede ser diluido, por ejemplo, al 75 %, o bien concentrado. Para ello es conveniente cuidar de que no se trastorne el equilibrio de cantidades del agua de disociación que circula, esto es, que el ácido sulfúrico más el agua

15 de lavado de la sal de Glauber deben en conjunto aportar en lo posible solo la cantidad de agua contenida en la sal de Glauber cristalizada. En otro caso, una parte del agua de descomposición, puede separarse y elaborarse por sí sola.

20

E J E M P L O

25 Productos de oxidación saponificado que por destilación se libertaron de lo insaponificable hasta 2,6 %, después de calentar previamente a presión la solución de jabón con subsiguiente desecación y refinado ulterior por calentamiento hasta 330°, se incorporaron en estado fundido a 2,3 veces la cantidad de agua de descomposición, que contenía la cantidad de

31



164284

ácido sulfúrico necesaria para ella (de 30 a 35 g de ácido sulfúrico referido a 100 g de jabón) y que procedía de cargas anteriores. La descomposición se realizó con agitación vigorosa y empleando un refrigerador de reflujo. Con esto la temperatura subió de 23° a 98°. El agua de descomposición se había empleado ya ocho veces en cargas anteriores, y después de la adición del ácido sulfúrico necesario ofrecía un contenido de sulfato sódico de 3,0 %, un índice de ácido graso de 140,0 y un contenido de ácido sulfúrico de 15,2 %. 10 % del ácido sulfúrico correspondía al exceso empleado en la disociación anterior. El jabón derretido tenía en la incorporación una temperatura de 322°. La incorporación se hizo añadiendo vapor, de manera que se evitó la acción del aire o del oxígeno. Después de la disociación el índice de ácido graso del agua de descomposición había subido a 160,0. El sulfato sódico permaneció en solución. Se separó el ácido graso insoluble en agua, que contenía 0,1 % de ácido sulfúrico y 0,6 % de sulfato sódico. Se agitó con la cantidad de cal calcinada y pulverizada necesaria para neutralizar el ácido sulfúrico, añadiendo un exceso de 10 %, y se centrifugó para separar el sulfato sódico existente, el sulfato cálcico y la cantidad restante de agua. Luego se sometió a destilación, consiguiéndose, frente a los anteriores modos de trabajo, un mayor rendimiento de 7 %, referido a la carga de parafina. Luego el



31 43

164284

agua de descomposición se enfrió a + 2°. Resultaron 440 g de sal de Glauber cristalizada por kilo de agua de disociación, y se centrifugaron. La sal de Glauber cristalizada se lavó con nueva agua enfriada empleándose 0,56 kg de agua por 1 kg de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La sal de Glauber lavada hasta liberarla de ácido se secó y se volvió a depurar por nueva fusión. Se obtuvo un producto de venta de extraordinaria pureza, con un contenido de 2 % de agua. Después de congelar la sal de Glauber se derivó un 12,8 % del agua de disociación y se volvió a depurar. El agua de descomposición derivada tenía la composición siguiente:

Indice de ácido = 296

un contenido de sulfato sódico de 5,3 %
 y un contenido de ácido sulfúrico de 1,5 %

Esta agua de disociación se extrajo, después de neutralizar el ácido sulfúrico, por ejemplo, 6 veces con 20 % en una columna de 10 cm de diámetro (esto baja el indice de ácido graso de 296 a 80) y luego se volvió a emplear en el ciclo. Después de la extracción se destiló el solvente, y se obtuvieron unos 5,5 % de ácidos grasos, referidos a la parafina de carga, con los siguientes índices característicos:

SZ = 707,5
 VZ = 703,0
 insap. = 0,25 %
 oxis. = 0,0 %

31



43

164284

En una destilación subsiguiente se obtiene sin
 emplear vapor de agua entre los 70-110°, a presión
 normal hirviendo un 40 %, entre 110° y 130°, a presión
 normal hirviendo, un 36 % y entre 140° y 184° en un va-
 5 cío de 4 mm hirviendo, un 16 %.

El agua de circulación obtenida después de la
 congelación de la sal de Glauber, una vez derivada la
 parte que llega a la elaboración y después de añadir
 el agua de lavado de la vado de la sal de Glauber y el
 10 ácido sulfúrico necesario para la nueva disociación,
 se regula por adición de agua nueva de tal manera que
 se restablezca la proporción deseada:

jabón seco: agua de disociación = 1 : 2,3

Esta solicitud que corresponde a la pre-
 15 sentada en Alemania el 17 de julio de 1942, bajo el nú-
 mero V. 33.983 IVa/23d, se acoge a los beneficios
 del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad
 Industrial.

-o- N O T A -o-

20 Los puntos de invención propia y nueva
 que se presentan para que sean objeto de esta pa-

31 DIO



164284

tente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º - Un procedimiento para obtener ácidos grasos de jabones secos, que proceden de la elaboración de productos oxidados brutos de la oxidación de hidrocarburos parafínicos o similares para formar ácidos grasos; caracterizado porque la solución acuosa que se produce al descomponer jabón con ácido sulfúrico se vuelve a emplear en el ciclo para disolver el jabón seco separado de lo insaponificable, añadiéndose el agua de descomposición, bien del jabón, bien del ácido mineral necesario para la descomposición o en parte del jabón y en parte del ácido mineral; y porque por cristalización completa de sulfato sódico que se produce en la descomposición del jabón del agua de descomposición separada de los ácidos grasos, se mantienen en dicha agua circulante concentraciones de sulfato sódico tan bajas que no se producen separaciones de sal sólida durante la descomposición de los jabones y adequadamente tampoco en el 10 15 20 enfriamiento del agua de descomposición hasta el punto de transformación del sulfato sódico.

25 2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque el jabón seco, derretido o pulverizado se incorpora caliente al ácido mineral diluido con el agua de descomposición procedente de cargas anteriores, agitando y en su caso con refrigeración.



1943

164284

3º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º y 2º., caracterizado porque la disolución del jabón se realiza en agua de descomposición procedente de cargas anteriores, y después de la solución clara se realiza la adición, adecuadamente a 80-90º, de la cantidad de ácido sulfúrico necesario para la descomposición.

4º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 3º., caracterizado porque el agua de descomposición circulante que llega al proceso de descomposición con una concentración de sulfato sódico aproximadamente constante se gradua, por ejemplo, por adición de agua nueva, o de agua de lavado, o ambas después de la cristalización completa de la sal de Glauber.

5º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º., caracterizado porque, después de la descomposición de los jabones y adecuadamente después de la separación de la sal de Glauber para la obtención de las sustancias orgánicas disueltas en ella, una parte del agua de descomposición, se sujeta a una extracción o destilación, o a una y otra, y porque la parte derivada de la corriente en circulación se reemplaza por agua nueva o adecuadamente por agua de lavado de los ácidos grasos o similares.

6º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 5º., caracterizado porque la parte derivada del agua de descomposición se calcula de manera



164284

DIC 1943

que esta agua circulante llegue al proceso de descomposición con una concentración de sustancias orgánicas aproximadamente constante.

7º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 6º., caracterizado porque los ácidos grasos separados del agua de descomposición se libentan de ácido mineral con álcali, especialmente con óxido e hidróxido de bario o calcio o sus soluciones, y se destilan fraccionadamente para la obtención separada de los ácidos grasos bajos, trabajándose adecuadamente en el primer grado de destilación a que pasan los ácidos grasos bajos sin vapor de agua o con poco vapor, a presión normal o a pequeño vacío.

8º - Un procedimiento para obtener ácidos grasos y otros productos de oxidación.

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

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 31 DIC. 1943

I. A.

Alberto de Elzaburu

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**