



193929

15 JUL. 1950

193929

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE SEPARAR CATALIZADOR ACTIVO DE MATERIALES GRASOS".

-o-

Este invento se refiere a métodos para separar un catalizador activo de materiales grasos y en particular trata de la separación de un catalizador de intercambio de esteres en forma activa de mezclas con un ester parcial de ácido graso de un alcohol polivalente.

5

Los esteres parciales de ácido graso de alcoholes polivalentes se preparan haciendo reaccionar un ester graso de alcohol polivalente, tal como un triglicerido, con un alcohol polivalente, tal como glicerina, en presencia de un ca-



193929

talizador de intercambio de ester y convirtiendo de este modo una parte del ester graso en esteres parciales.

Así, los triglicéridos se hacen reaccionar con glicerina en presencia de un catalizador adecuado de intercambio de ester para convertir al menos una parte de los triglicéridos en diglicéridos y monoglicéridos. Los monoglicéridos y, en menor medida, los diglicéridos, tienden a revestir a la forma de triglicérido, más estable, cuya reversión es acelerada en gran parte por la presencia del catalizador en forma activa. La presencia del catalizador favorece asimismo la indeseable decoloración de composiciones de este parcial.

Se comprobó, antes de este invento, que los esteres parciales podían separarse de la mezcla de reacción por destilación sin reversión completa si el catalizador se desactivaba antes de tal separación. Este método, sin embargo, dió como resultado pérdidas de catalizador debidas a la inactivación y, además, ocurría una reversión considerable de los ésteres parciales durante la destilación ordinaria para formar un equilibrio entre los triglicéridos y los esteres parciales de acuerdo con las condiciones de la destilación.

El destilado, por consiguiente, contenía cantidades considerables de glicerina libertadas por reversión del ester parcial durante la destilación, incluso aunque la glicerina en exceso procedente de la reacción se separara antes de la destilación. El rendimiento en ester parcial era escaso, por consiguiente, y el producto era una mezcla de esteres parciales y glicerina.

Un objeto de este invento es el de crear un método



1950

193929

de separar esteres parciales de ácido graso de alcoholes poli-
valentes del catalizador de intercambio de ester, mientras
este catalizador está en forma activa, sin reversión conside-
rable de los ésteres parciales durante tal separación, para
recuperar de este modo tanto el catalizador de intercambio de
5 ester en forma activa adecuada para la catalisis ulterior,
como los esteres parciales de alcohol polivalente exentos, en
esencia, de catalizador.

Otro objeto es el de crear procesos económicos y
10 eficaces para preparar esteres parciales de gran pureza y,
en particular, el monoalícrido.

De acuerdo con el presente invento, un método de
tratar una mezcla de reacción que comprende un ester parcial
de ácido graso de un alcohol polivalente y un catalizador ac-
15 tivo de intercambio de ester empleado en la formación de di-
cho ester parcial a partir de un material graso de modo que
se efectúe la separación de dicho ester parcial de dicho ca-
talizador activo y el residuo no reaccionado sin efectuar una
reversión sustancial de dicho ester parcial, comprende la des-
20 tilación en vacío de dicho ester parcial por extensión de di-
cha mezcla en película delgada y calentamiento en vacío a una
temperatura esencialmente inferior a la de descomposición de
dicho catalizador, pero eficaz para determinar la destilación
de dicho ester parcial.

De este modo, los esteres parciales se mantienen
25 en condiciones de destilación durante unos pocos segundos so-
lamente o a lo sumo durante unos pocos minutos y no tiene lu-
gar una reversión considerable a triglicéridos incluso aunque



15 1939

193929

la destilación se realice en presencia de catalizador activo. El destilado obtenido está exento de catalizador y éste queda en el residuo en forma activa adecuada para la catálisis ulterior. Así, por medio de este invento, se recuperan ésteres parciales exentos de catalizador en una sola etapa operativa sin pérdida de catalizador y sin necesidad de inactivarlo.

Los ésteres que pueden separarse del catalizador de intercambio de ester por medio de este invento incluyen cualquiera de los esteres preparados por la alcoholisis o esterificación de material graso. El material graso adecuado puede ser cualquiera de los compuestos de ácidos grasos naturales o sintéticos, tales como los ésteres de ácido graso o ácidos grasos libres y que incluyen grasas líquidas o sólidas y aceites grasos. Los ésteres de ácido graso incluyen ésteres de alcoholes polivalentes y monovalentes y mezclas de tales ésteres, y con preferencia son los ésteres de ácidos grasos que tienen desde aproximadamente doce a aproximadamente veinte átomos de carbono en la cadena del ácido graso, aunque los ácidos grasos desde aproximadamente ocho a aproximadamente veintiseis átomos de carbono se emplean en la preparación de ésteres parciales de acuerdo con prácticas bien conocidas.

Los materiales grasos adecuados incluyen aceites marinos tales como aceites de pescado y aceite de ballena, materiales grasos animales, tales como el sebo, la lanolina, el sebo hidrogenado y las otras diversas grasas y aceites grasos, y aceites vegetales, tales como el de soja, el de semi-



153
193929

llas de algodón, el de cacahuete, el de palma, el de cereales, el de oliva, el de ricino, el de avellana y similares, así como materiales tales como los aceites vegetales hidrogenados o los residuos. Los ésteres parciales de calidad especialmente buena para ciertos usos se preparan a partir de ácidos grasos libre, tales como el esteárico, el oleico, el láurico, el palmítico, el mirístico y similares.

La alcoholisis o esterificación de materiales grasos se efectúa haciendo reaccionar tales materiales grasos con un alcohol en presencia de un catalizador de intercambio de ester. El alcohol empleado puede ser monovalente o polivalente; pero en el caso de usar uno monovalente tal como el metílico o el etílico, el material graso empleado debe ser un ester de ácido graso de un alcohol polivalente, si se desea un ester parcial de alcohol polivalente. Los alcoholes especialmente adecuados para la alcoholisis son los alifáticos con inclusión de los alcoholes alifáticos aril-sustituídos y, deseablemente, los alcoholes polivalentes inferiores saturados. Así, los alcoholes adecuados incluyen los alcanos polihidroxílicos, tales como el glicerol, el sorbitol, el maníton; alcoholes-éteres, tales como los poligliceroles, el diglicerol y similares; los alcohilenglicoles, tales como el trimetilenglicol, el etilenglicol, el propilenglicol, los glicoles polietilénicos, los polipropilénicos y similares; así como otros alcoholes tales como el pentaeritritol y alcoholes polivalentes similares.

La reacción de alcoholisis o esterificación se realiza en presencia de cualquier catalizador adecuado de inter-



193929

5 cambio de ester, que puede ser un catalizador ácido o alcali-
no. Catalizadores particularmente convenientes para la prepa-
ración de ésteres parciales tales como los monoglicéridos y
diglicéridos son los compuestos metálicos tales como los óxi-
dos e hidróxidos metálicos que reaccionen con ácido graso pre-
sente en la mezcla de reacción para formar jabones metálicos
que sirven como catalizadores de intercambio de ester. Los
compuestos metálicos monovalentes adecuados incluyen los com-
puestos de metal alcalino que formen jabones metálicos con in-
10 clusión del hidróxido sódico, el metilato sódico, el carbona-
to sódico y similares.

Los catalizadores metálicos empleados con preferen-
cia para hacer ésteres parciales y particularmente monoglicé-
ridos son los compuestos de metal bivalente, tales como el
15 óxido de estroncio, el de calcio, el hidróxido de calcio, el
de estroncio, el óxido de bario y similares, por los rendi-
mientos particularmente buenos de ester parcial y las desea-
bles características de solubilidad de los jabones de metal
bivalente en la mezcla de reacción.

20 Los catalizadores adecuados para el uso incluyen
cualquiera de los bien conocidos catalizadores de intercam-
bio de ester que no destilen simultáneamente con el deseado
ester parcial e incluyen catalizadores de ácidos orgánicos o
inorgánicos, tales como los ácidos alcohilsulfúricos, los á-
cidos arilsulfúricos y similares. Otros catalizadores bien
25 conocidos de intercambio de ester incluyen el hidróxido de
tetrametil amonio, el cloruro de aluminio, el fluoruro de bo-
ro, que se emplean de acuerdo con las prácticas de alcoholi-



1 93 929

sis bien conocidas.

5 La reacción de alcoholisis se realiza con preferen-
cia con un exceso de alcohol sobre las proporciones estequio-
métricas calculadas, referidas al peso de material graso que
se está haciendo reaccionar, empleándose deseablemente tanto
como un 40% de exceso y siendo adecuado un exceso de tanto
como 200% o más. El catalizador puede variarse como se de-
see, por ejemplo, desde 0,01 mol a 0,5 mol por equivalente
de ester de ácido graso. La reacción se lleva a cabo en ge-
10 neral a una temperatura desde unos 20°C hasta unos 400°C, de-
pendiendo de los materiales que se están haciendo reaccionar.
Por ejemplo, la alcoholisis de aceite de soja se ha realiza-
do a 180-200°C, pero se lleva a cabo mejor a 250-260°C y de-
seablemente a 285°C.

15 Este invento se refiere más particularmente al tra-
tamiento de la composición obtenida de tal alcoholisis o es-
terificación. La composición del producto comprende una mez-
cla del alcohol en exceso, material graso no reaccionado,
ésteres y ésteres parciales, y catalizador de intercambio de
20 ester en forma activa.

Con anterioridad a este invento se acostumbró, co-
mo antes se ha dicho, a inactivar el catalizador antes de in-
tentar cualquier separación de los otros componentes del pro-
ducto de reacción, porque los ésteres parciales formados re-
vertían a la forma completamente esterificada más estable y
25 libertaban alcohol. La reversión era particularmente impor-
tante cuando el alcohol e n exceso, que es normalmente el
componente más volátil, se retiraba primero.



1 93 929

5 Por medio de este invento, sin embargo, los ésteres parciales se separan fácilmente de la mezcla de reacción con el catalizador en forma activa adecuada para su uso en ulterior esterificación o alcoholisis. La mezcla de reacción libertada de ésteres parciales puede emplearse de nuevo como parte de una nueva mezcla de reacción a la cual pueden añadirse cantidades de material graso nuevo y alcohol para completarla. Además, por medio de este invento, los ésteres parciales se recuperan en esencia por completo sin reversión y el

10 concentrado de ésteres parciales contiene así una elevada proporción de ester parcial y una baja proporción de ester de reversión y alcohol.

15 La separación de catalizador activo y ésteres parciales se realiza de acuerdo con este invento extendiendo la mezcla de reacción de la alcoholisis en una delgada película sobre una superficie de evaporación, calentándola rápidamente mientras está en la forma de película delgada a una temperatura esencialmente inferior a la de descomposición del catalizador, y sometiendo la película calentada a un vacío efectivo a tal temperatura como para destilar rápidamente ester parcial desde la misma, siendo los ésteres parciales enfriados y condensados inmediatamente al desarrollarse de la película calentada.

20

25 La reversión de ésteres parciales tales como monoglicéridos y diglicéridos a triglicéridos ha resultado ser una reacción de tiempo; es decir, aunque la reversión tendrá lugar a una temperatura elevada, hay un intervalo de tiempo de reversión, corto, pero finito, durante el cual los ésteres



15 50

1 93 929

5 parciales pueden mantenerse a una temperatura dada antes de que ocurra una reversión sustancial. En el presente procedimiento, los ésteres parciales se retiran de la mezcla de reacción antes de que haya transcurrido el intervalo de tiempo de reversión de modo que se evite la reversión sustancial del ester parcial.

10 Esto se consigue de acuerdo con este invento por destilación en vacío de los ésteres parciales desde una delgada película en la cual cada molécula puede encontrar fácilmente su camino a la superficie de destilación y escapar de la película calentada. La mezcla de reacción, mientras está en película delgada, se calienta rápidamente a temperatura de destilación sin recalentamiento local o calentamiento de ciertas porciones de la mezcla durante un tiempo suficiente para permitir que ocurra reversión.

15 La temperatura a la cual puede calentarse la mezcla está limitada por la temperatura de descomposición del catalizador y se mantiene con preferencia esencialmente a la temperatura de destilación de los ésteres parciales a la presión empleada. En el caso de los diglicéridos y monoglicéridos, la temperatura de destilación se mantiene por debajo de unos 225°C, y con preferencia, por debajo de 200°C. Con la destilación efectuándose desde una delgada película que es calentada rápidamente a temperatura de destilación, el periodo total durante el cual la mezcla está sufriendo destilación es usualmente de menos de cinco minutos, y en el caso de destilación sobre un alambique centrífugo de camino no obstruido de alto vacío, el periodo de destilación asciende a menos



193929

de un minuto y, usualmente, a solo unos pocos segundos.

La destilación se lleva a cabo a una presión eficaz para determinar la destilación de ésteres parciales a la temperatura empleada. En la mayoría de los casos, es deseable emplear un vacío por debajo de 100 micras de mercurio y, con preferencia, por debajo de 50 micras, empleándose deseablemente presiones del orden de 1 a 20 micras o menos.

El tiempo de destilación de acuerdo con este invento será necesariamente corto cuando se emplean temperaturas elevadas y vacío eficaz para determinar la destilación de los ésteres parciales porque, cuando la destilación se efectúa desde una película delgada de un espesor del orden de 5 mm. o menor y, con preferencia, del orden de 1 mm. o menos, las moléculas de ester parcial son arrancadas rápidamente del incremento de la mezcla que está en forma de película.

Así, de acuerdo con este invento, porciones pequeñas sucesivas de la mezcla de reacción se extienden en una película, se calientan y se destilan, y no es necesario calentar una gran masa de la mezcla, como en una retorta, y mantener todas las porciones de la mezcla a temperaturas elevadas hasta que todas las moléculas de ester parcial puedan encontrar su camino a la superficie de destilación, con lo cual se excedería el intervalo de tiempo de reversión y resultaría de ello una reversión considerable del orden de al menos 10% y de tanto como 50% o más.

Un ejemplo de una realización preferida del invento viene dado por la separación de la mezcla de reacción de monoglicéridos formados por alcoholisis de aceite de so-



193929

5 ja. El aceite de soja se carga en reactor con 2,3 moles de glicerol por mol de aceite calculado como triglicérido. A la mezcla se le añade 0,1% en peso de óxido de calcio y la mezcla se calienta a 250-260°C durante 30 minutos. El óxido de calcio presente reacciona con una parte del ácido graso presente formando un jabón metálico que funciona como catalizador de intercambio de éster. El glicerol y el aceite de soja actúan entre sí para formar una mezcla de reacción que contiene monoglicéridos junto con diglicéridos y triglicéridos como componentes de ester en mezcla con glicerol en exceso y catalizador de intercambio de ester.

10

15 Esta mezcla de reacción se trata luego de acuerdo con este invento para separar monoglicéridos del catalizador que está todavía en forma activa. Porciones pequeñas sucesivas de la mezcla de reacción se introducen sobre el rotor de un alambique centrífugo de camino no obstruido de alto vacío, por ejemplo, haciendo fluir una corriente continua de la mezcla sobre el rotor. El movimiento del rotor produce la extensión de la mezcla hacia fuera en forma de delgada película. El rotor es calentado de modo que la película sea calentada rápidamente a unos 200°C cuando pasa a través de la superficie del rotor. Mientras está en la película, la mezcla es sometida a un vacío de aproximadamente 5-10 micras de mercurio, haciendo que el glicerol no reaccionado y los monoglicéridos destilen rápidamente de la película durante el tiempo en que la mezcla pasa a través de la superficie del rotor. El destilado es condensado sobre una superficie de condensación espaciada de la superficie del evaporador del

20

25



1 93 929

rotor. El rendimiento en monoglicéridos obtenido fácilmente de este modo es de más del 90% del monoglicérido presente en la mezcla de reacción original, y se obtienen rendimientos de 95-100% en condiciones óptimas. El producto está virtualmente exento de catalizador.

En algunos casos, puede ser deseable separar primero el glicerol no reaccionado de la mezcla por destilación a una temperatura inferior a la de destilación de los monoglicéridos. Esto puede efectuarse en la misma forma sin reversión sustancial de los monoglicéridos por el corto tiempo de destilación necesario. En tal caso, el destilado subsiguiente de los monoglicéridos es virtualmente puro y se obtienen comúnmente rendimientos de 90-100%.

El catalizador queda en forma activa en el residuo junto con diglicéridos, triglicéridos, etc., en los cuales el catalizador es soluble y los diglicéridos pueden separarse luego como en el caso de los monoglicéridos por ajuste adecuado de la temperatura y presión todo el residuo puede usarse de nuevo en otra tanda.

Se obtienen resultados similares usando otros materiales grasos y otros alcoholes y catalizadores y separando otros ésteres parciales tales como los diglicéridos o mezclas de ésteres parciales. La separación se efectúa en cada caso por medio de este invento sin necesidad de inactivar el catalizador. Por consiguiente, el catalizador puede usarse de nuevo y el material graso no reaccionado puede también devolverse al ciclo, ya que no está contaminado por material usado para inactivar el catalizador.



1 93 929

Los ésteres parciales se obtienen esencialmente li-
bres de catalizador y sin estar contaminados con alcohol pue-
to en libertad por reversión de los ésteres durante la sepa-
ración de la mezcla de reacción. Se consiguen de este modo
5 productos mejorados, así como economías importantes en la ope-
ración.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
los Estados Unidos de América, el 16 de Julio de 1949, bajo el
número 105.271, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
10 vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en
España, son los siguientes:

15 1º. Un método de tratar una mezcla de reacción
que comprende un ester parcial de ácido graso de un alcohol
polivalente y un catalizador activo de intercambio de ester
empleado al formar dicho ester parcial a partir de un mate-
rial graso de modo que se efectúa la separación de dicho es-
20 ter parcial de dicho catalizador activo y del residuo no reac-
cionado sin efectuar una importante reversión de dicho ester



15

1 93 929

parcial, que comprende destilar en vacío dicho ester parcial extendiendo dicha mezcla en una delgada película y calentando en vacío a una temperatura esencialmente por debajo de la temperatura de descomposición de dicho catalizador, pero eficaz para determinar la destilación de dicho ester parcial.

2°. Un método según se reivindica en el punto 1°, en el cual dicha destilación en vacío se efectúa por medio de destilación en trayecto no obstruido de gran vacío, centrífugo, sobre una superficie evaporadora calentada rotativa.

3°. Un método según se reivindica en el punto 1° o 2°, en el cual el catalizador es un jabón metálico.

4°. Un método según se reivindica en los puntos 1° o 2°, en el cual el catalizador es un jabón de metal bivalente.

5°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se separan monoglicéridos de di- y tri-glicéridos.

6°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual está presente un exceso de 40% a 20% de alcohol polivalente.

7°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se expulsa por destilación primero el exceso no reaccionado de alcohol polivalente y luego el ester parcial virtualmente puro.

8°. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la destilación se efectúa bajo una presión de, a lo sumo, 100 micras de mercurio a 200°C.



15

193929

9º. Un método de separar monoglicéridos formados por alcoholisis de aceite de soja, de la mezcla de reacción, como se ha descrito particularmente con referencia al ejemplo citado.

5

10º. Un método de tratar un producto de reacción en esencia como se ha descrito.

11º. Un método de separar catalizador activo de materiales grasos.

10

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a. 15 JUL. 1950

P. A.

Alberto de Eizburg
Por Poder

Eizburg