

PATENTE DE INVENCION.

"Extraction de corps gras hydroxyles"

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

199176



199176

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

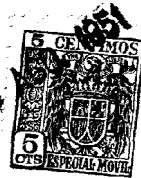
"Procedimiento para la extracción de los cuerpos grasos
"hidroxilos a partir de sus mezclas con cuerpos grasos".

SOLICITANTES: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques, residentes en
23 Rue Palzac, PARIS, Francia.

La invención se refiere a la separación de cuerpos grasos hidroxilos unos de los otros o de con otros cuerpos grasos.

5. Ciertas mezclas de ácidos grasos o de sus ésteres son difíciles de separar de sus constituyentes con ayuda de métodos clásicos de funcionamiento físico por destilación o por cristalización. Sucede con frecuencia en la industria que se precisa tratar diferentes aceites naturales o mezclas de ácidos grasos de ésteres o de otros derivados
10. obtenidos a partir de dichos aceites.

199176¹⁰



- 2 -

- La presente invención permite extraer uno o varios cuerpos grasos hidroxilos de sus mezclas o a partir de sus mezclas con otros cuerpos grasos o bien obtener fracciones enriquecidas en cuerpos grasos hidroxilos formando con los cuerpos a extraer un sistema de dos capas líquidas disolventes, no miscibles, en contacto una con la otra. Esto se efectúa por el contacto de los cuerpos que se hayan de separar, con dos líquidos que disuelven, más o menos, uno o varios de los constituyentes de la mezcla y forman dos soluciones inmiscibles, estando constituido uno de los expresados líquidos por un alcohol adicionado de agua.
- 15.
- 20.

Los diferentes constituyentes de la mezcla de los cuerpos grasos se distribuyen de un modo desigual entre las dos capas líquidas y los compuestos hidroxilos tienen por lo general tendencia a concentrarse en la capa alcohólica,

25.

Según la naturaleza de los cuerpos grasos a tratar, según sus proporciones en las mezclas y el grado de enriquecimiento o de separación deseada, el procedimiento de la invención puede realizarse con proporciones de líquidos y de agua variables y a diferentes temperaturas. Sin embargo, las proporciones y las temperaturas elegidas deben ser siempre tales que, aun cuando si los dos líquidos disolventes presentan una cierta miscibilidad parcial, siempre coexisten dos capas líquidas distintas.

30.

La invención, puede pues, ejecutarse a cualquier temperatura en la que dos capas permanecen distintas. Lo más fácil es operar entre 0° C. y 50°, o aun más entre 15° y 30° C; sin embargo, puede a veces ser conveniente elegir en determinados casos, otras temperaturas para tener coeficientes de separación más favorables o por otra razón cualquiera.

35.

40.

199176



La presente descripción se comprenderá más fácilmente a la vista de algunas cifras extraídas de los resultados de determinados hechos en el curso de la ejecución del invento; las tablas que vienen a continuación indican

45. especialmente los coeficientes de separación del 12-hidroxi 9:10 octadecenato de metilo y del 9 : 10 octadecenato de metilo entre dos capas de disolventes, en equilibrio, estando constituida la capa inferior por un alcohol de un contenido variable de agua y siendo la capa superior heptano normal.

50. c - indica el coeficiente de separación, es decir la relación de la concentración del éster en la capa alcohólica en la concentración del mismo éster en el heptano.

55. n - indica el % de agua, en volumen, en el disolvente alcohólico.

Tabla I

Ester : 12- hidroxi 9:10 octadecenato de metilo.

	Disolvente de la capa inferior				
	Metanol			Etanol	
	0° C.	20° C.	40° C.	20° C.	
60.	n :	c :	c :	c :	c :
	2 %	-	4,2	2,8	-
	5 %	3,1	2,6	2,2	-
	10 %	-	1,1	1,3	1,8
65.	15 %	0,41	0,4	-	1,4



TABLA II.

Ester : 9:10 octadecenato de metilo.

	Disolvente de la capa inferior			
	Metanol			Etanol
	0 ^o C.	20 ^o C.	40 ^o C.	20 ^o C.
n	c:	c:	c:	c:
2 %		0,18	0,22	
5 %	0,06	0,08	0,09	
10 %	-	0,03	0,036	0,019
15 %	0,01	0,016	0,017	0,08

70.

75.

En los ensayos que han conducido a las expresadas cifras, las concentraciones en ésteres en las capas de disolventes estaban comprendidas entre 2 y 20% en volumen; en las aplicaciones industriales es con frecuencia conveniente que dichas concentraciones sean del orden de 1 a 10%. Debe hacerse notar que cuando el disolvente contiene mucho cuerpo graso, por ejemplo más de 20 o de 30% , este último hace el papel de tercer disolvente que modifica más o menos señaladamente los valores de los coeficientes de separación.

80.

85.

Sin embargo, algunas veces es conveniente operar con fuertes concentraciones o hasta reemplazar completamente el disolvente que no sea alcohólico por uno o varios cuerpos grasos. Así, pues, por ejemplo, agitando el aceite de ricino con el doble de su volumen de metanol a 7% de agua a 18^o C., en ausencia de cualquier otro disolvente, se

90.

obtiene después de reposo dos capas distintas; la capa



95. primera contiene un aceite enriquecido en compuesto hidroxilo (índice de hidroxilo 185 contra 153 para el aceite inicial) mientras que el aceite en la capa inferior está empobrecido (índice de hidroxilo 130). Se obtienen resultados análogos con el alcohol isopropílico en lugar del metanol. Asimismo, tratando de dicho modo ricinoleato de metilo técnico, con índice de hidroxilo 164, por metanol e 10% de agua se obtiene en la capa superior ricinoleato de índice 171 y en la capa inferior un producto con índice 128.
- 100.

- Es comprensible a la vista de las cifras dadas en las Tablas I y II que haciendovariar la proporción de agua en la capa alcohólica, conforme a la presente invención, se pueden alcanzar diferentes grados de separación del compuesto o compuestos grasos hidroxilos mencionados.
- 105.

- Supongamos a título de ejemplo una mezcla en partes iguales, sea: 50% de 9:10 octadecenato de metilo que se designará en este caso por la letra A, y 50% de 12-hidroxi 9:10 octadecenato de metilo designado por B. Es fácil de calcular examinando las tablas I y II que tratando dicha mezcla a 20° con cantidades iguales de heptano normal y de metanol a 2% de agua, la capa metanólica encerrará, en equilibrio, los cuerpos A y B en las proporciones relativas: 16.5% A, para 83.5% B. La mezcla de ésteres que se podrá retirar de dicha capa, por ejemplo, por evaporación del disolvente, será pues enriquecida a 83,5% en el cuerpo B contra 50% en la mezcla inicial.
- 110.
- 115.

- Si dicha mezcla de ésteres enriquecida de este modo en B se trata a su vez con los dos disolventes del mismo modo que se hizo para la mezcla inicial, la capa metanólica
- 120.

199176

- 6 -



a 2% de agua suministrará esta vez un producto con una proporción de 4,6% A y 96,4% B.

Efectuando una tercera operación análoga sobre la mezcla de 96,4% B se llegará a un producto de 99% de B.

125. Sin embargo, si el primer tratamiento de la mezcla inicial a 50% A y 50% B se había efectuado con metanol a 10% de agua en lugar de 2%, se habría obtenido ^{en} una sola operación una mezcla de 94,5% de B en lugar de 83,5% como se ha visto anteriormente. Después de una segunda

130. operación se obtendría un producto de una proporción de 99,7% de B. Se puede pues obtener B prácticamente puro. Por otra parte, del mismo modo, la capa de heptano puede suministrar productos enriquecidos en A.

Se vé de este modo que el procedimiento de la
135. invención permite obtener cualquier grado de enriquecimiento deseado ^{operando} con una proporción de agua adecuada en la capa de disolvente alcohólico.

Según la naturaleza de los cuerpos presentes, dicha proporción de agua puede variar considerablemente. Según la
140. invención debe ser tal que la mezcla alcohol-agua no se mezcle con el segundo disolvente. En la práctica, está comprendida por lo general entre 0,1 y 30% del volumen alcohólico y se obtienen resultados especialmente buenos cuando con los alcoholes alifáticos inferiores se utiliza 1% a 15% de
145. agua.

Se sobrentiende en la práctica del procedimiento, que la relación entre los volúmenes de las dos capas disolventes puede variar según las necesidades. Una de las dos capas puede tener un volumen muy reducido con relación a
150. la otra; esto puede ser conveniente en ciertos casos, pero

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

199176

- 7 -



en todos los casos es preciso que coexistan realmente dos soluciones en forma de dos fases líquidas en contacto una con la otra.

15. En la mayor parte de las aplicaciones prácticas la relación del volumen de la capa superior a la de la capa inferior está comprendida entre 1/100 y 100/1.

160. Se ha descubierto que aplicando el procedimiento objeto de la presente invención a la purificación de los ésteres del ácido ricinoléico, se han obtenido los mejores resultados cuando la expresada relación de los volúmenes de las soluciones en presencia estaba comprendida entre 1/10 y 10/1.

El procedimiento puede ejecutarse de modo continuo o discontinuo.

165. Las mezclas de donde se quiere extraer el compuesto o compuestos grasos hidroxilos mencionados pueden estar distribuidas entre las dos capas, por uno cualquiera de los medios conocidos. Pueden disolverse de antemano en uno de los dos disolventes, después de lo cual la solución formada se pone en contacto con el segundo disolvente, o

170. bien introducidos directamente en el sistema de las dos capas disolventes. El contacto entre los líquidos presentes puede mejorarse por cualquier medio conocido, o sea, por agitación, por cuerpos de relleno, etc... La retirada de

175. las capas de las soluciones formadas se puede efectuar de modo continuo o discontinuo, según una cualquiera de las técnicas apropiadas a esta clase de operaciones.

180. De un modo general, la invención puede ejecutarse en la práctica con ayuda de aparatos muy diversos, recipientes provistos de agitadores, serpentines, columnas de todas

199176

- 8 -



clases, etc...

- Teniendo en cuenta que el gas hidroxilo que más se emplea en la industria es el ácido ricinoléico, es especialmente interesante aplicar el procedimiento de la invención a la separación de dicho ácido o de sus ésteres; pero la invención es asimismo aplicable a otros ácidos, ésteres grasos hidroxilos o sus derivados naturales o sintéticos, Puede servir, por ejemplo, para el aislamiento de los ácidos tales como el dihidroxiesteárico, 4 hidroxí- 9:10, 11:12, 13:14 octadecatrico hidroxipropico, hidroxiarácido, u otros, y de sus ésteres. Esto se refiere tanto a los ésteres de los monalcoholes, por ejemplo, metílico, etílico, propílico, butílico, heptílico, etc.... como a los polialcoholes, por ejemplo los glicoles, la glicerina, etc.,, así, por ejemplo, el estearato butílico se puede separar del hidroestearato butílico, así como el oleato butílico del ricinoleato butílico.
185. a la separación de dicho ácido o de sus ésteres; pero la invención es asimismo aplicable a otros ácidos, ésteres grasos hidroxilos o sus derivados naturales o sintéticos, Puede servir, por ejemplo, para el aislamiento de los ácidos tales como el dihidroxiesteárico, 4 hidroxí- 9:10, 11:12, 13:14 octadecatrico hidroxipropico, hidroxiarácido, u otros, y de sus ésteres. Esto se refiere tanto a los ésteres de los monalcoholes, por ejemplo, metílico, etílico, propílico, butílico, heptílico, etc.... como a los polialcoholes, por ejemplo los glicoles, la glicerina, etc.,, así, por ejemplo, el estearato butílico se puede separar del hidroestearato butílico, así como el oleato butílico del ricinoleato butílico.
190. 13:14 octadecatrico hidroxipropico, hidroxiarácido, u otros, y de sus ésteres. Esto se refiere tanto a los ésteres de los monalcoholes, por ejemplo, metílico, etílico, propílico, butílico, heptílico, etc.... como a los polialcoholes, por ejemplo los glicoles, la glicerina, etc.,, así, por ejemplo, el estearato butílico se puede separar del hidroestearato butílico, así como el oleato butílico del ricinoleato butílico.
195. así, por ejemplo, el estearato butílico se puede separar del hidroestearato butílico, así como el oleato butílico del ricinoleato butílico.

- Debido al hecho de que, por lo general, diferentes ésteres de un mismo ácido graso hidroxilo se dividen diferentemente entre dos capas de disolventes de la que una es alcohol acuoso, el procedimiento permite no tan solo la separación de los ésteres de dos o varios ácidos diferentes sino también de los ésteres del mismo ácido. Así, pues, por ejemplo, se pueden separar los glicéridos del ácido ricinoléico, del ricinoleato etílico, el hidroxístearato butílico de los glicéridos correspondientes, etc.
200. Devido al hecho de que, por lo general, diferentes ésteres de un mismo ácido graso hidroxilo se dividen diferentemente entre dos capas de disolventes de la que una es alcohol acuoso, el procedimiento permite no tan solo la separación de los ésteres de dos o varios ácidos diferentes sino también de los ésteres del mismo ácido. Así, pues, por ejemplo, se pueden separar los glicéridos del ácido ricinoléico, del ricinoleato etílico, el hidroxístearato butílico de los glicéridos correspondientes, etc.
205. del ácido ricinoléico, del ricinoleato etílico, el hidroxístearato butílico de los glicéridos correspondientes, etc.

- Aun cuando es posible utilizar en el disolvente alcohólico acuoso, alcoholes muy diversos, solos o en mezclas, los alcoholes alifáticos de menos de 4 átomos de carbono son muy convenientes en la práctica corriente y
210. de carbono son muy convenientes en la práctica corriente y



dán resultados especialmente satisfactorios.

215. La segunda capa de disolvente, inmiscible con la primera, en las condiciones de la operación, puede estar constituida por diversos hidrocarburos o sus mezclas, sin embargo, cuando se trate de los ricinoleatos, se obtienen los mejores resultados con los hidrocarburos alifáticos. Disolventes tales como esencia, mineral, éter de petróleo, etc... son muy convenientes.

220. Los ejemplos que vienen a continuación están destinados a ilustrar la descripción del invento; pero debe sobrentenderse que no constituyen en modo alguno una limitación del mismo.

EJEMPLO I. - Se agita a 20° la mezcla siguiente:

225. - 1 parte en volumen de ricinoleato metílico técnico a 85%, siendo el 15% de impurezas constituidas principalmente por el oleato y estearato metílico.

- 3 partes de metanol a 5% de agua.

- 3,5 partes de esencia ligera que destila entre 60° - 80° C.

230. Después de decantación, la capa superior hidrocarbonada, contiene 0,35 parte de ésteres a 70% de ricinoleato metílico. La capa inferior, alcohólica, encierra 0,65 partes de ésteres a 91% de ricinoleato metílico.

235. La capa alcohólica (4 partes en volumen), después de su separación de la capa hidrocarbonada, se trata con 3,5 partes de esencia ligera que destila cuando fresca entre 60 - 80° C. Después de decantación, la nueva capa hidrocarbonada encierra ésteres a 80% de ricinoleato metílico, mientras que en la capa alcohólica existen 0,26 parte de
240. ricinoleato metílico a 99%.



EJEMPLO II. - La purificación de un producto graso técnico obtenido por destilación y que contiene 90% de ricinoleato metílico, 8% de ésteres metílicos de otros ácidos grasos y 2% de otras impurezas, se efectúa en contracorriente en una columna de extracción de Scheibel (Chem.Eng.Progress - Sept. 1948 p.681) de 10 pisos. La parte alta de la columna se alimenta con metanol que contiene 5% de agua y la parte baja de esencial normal B (que destila entre 60° y 80° C.); el producto graso a purificar se introduce en el 5º piso de la columna, contado a partir de la parte superior. Los caudales relativos de dichos líquidos son:

Metanol a 5% de agua ,.....	9,2 volúmenes.
Esencia	7,5 "
Producto técnico a purificar...	1,0 "

En la parte superior de la columna se obtiene una capa superior que encierra una fracción de 15% del producto graso inicial y dicha fracción se compone de 38% de ricinoleato metílico, 61% de ésteres metílicos de otros ácidos grasos y 1% de otras impurezas. Por otra parte se obtiene una capa inferior metanólica, que encierra 85% del producto graso inicial, en forma de una fracción que encierra 98,5% de ricinoleato metílico y 0,5% de ésteres de otros ácidos grasos.

EJEMPLO III. - El aceite de ricino , teniendo un índice de hidroxilo igual a 153, determinado según el método de la Commission Internationale de 1948, se agita con la esencia normal B (que destila entre 60° - 80° C.) y alcohol etílico que contiene 10% de agua en las proporciones siguientes:

- 1 volumen de aceite de ricino ,
- 12 volúmenes de esencia,

199176



- 10 volúmenes de etanol a 10% de agua.

Después de decantación y separación de las dos capas formadas se encuentra en la capa alcohólica un aceite que tiene un índice hidroxilo igual a 164, enriquecido por tanto en triricinoleato de glicerol cuyo índice de hidroxilo es de 180.

275.

En la capa de esencia se encuentra un aceite con índice 107, por tanto netamente empobrecido en triricinoleato de glicerol.

280. EJEMPLO IV. - El producto bruto de la alcoholisis del aceite de ricino, que tiene la composición siguiente:

Ricinoleato metílico	82 %
Ricinoleato de glicerol	7 %
Ésteres metílicos de ácidos grasos	
con excepción del ricinoléico	11 %

285.

se trata a contracorriente del mismo modo que se ha descrito en el ejemplo 2.

Los caudales relativos de los líquidos son:

290.

Etanol a 5% de agua	10 volúmenes
Esencia	12,2 "
Producto a tratar	1 "

El producto tratado se distribuye entre las dos capas líquidas que salen de la columna, a razón de 22% en la capa superior (esencia) contra 78% en la capa inferior (alcohólica).

295.

La fracción de producto disuelto en la capa superior se compone de 47,5% de ricinoleato metílico y 52,5% de ésteres metílicos de ácidos grasos que no sean el ricinoléico, mientras que la composición de la fracción contenida en la ca-

300.

pa inferior es:



Ricinoleato metílico	91,0%
Ricinoleatos de glicerol	8,5
Esteres metílicos de otros ácidos grasos	0,5

305. Con objeto de separar los ésteres glicéricos del éster metílico, dicha fracción se trata a su vez del mismo modo que lo ha sido el producto bruto inicial; las proporciones son esta vez:

- Metanol a 5% de agua	12,9 volúmenes
- Esencia	4,2 volúmenes
- Producto a tratar	1 "

Entonces se obtiene una capa metanólica que encierra 34% del producto tratado y que comprende la casi totalidad de los ricinoleatos de glicerol en forma de una mezcla de 23,5% de dichos gliceridos y 76,5% de ricinoleato metílico.

315. La capa de esencia contiene el resto del producto tratado, o sea 66% constituidos por ricinoleato metílico a un 98, caracterizado por el poder rotativo específico de 5,90 a 20° por la raya verde del mercurio.

320. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

325. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 11 de agosto de 1950, nº 595.271, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia

330. del referido invento y por lo que se solicita Patente de

199176 AGO



- 13 -

Invencción, por veinte años en España: "Procedimiento para la extracción de los cuerpos grasos hidroxilos a partir de sus mezclas con cuerpos grasos"; caracterizándose por lo siguiente:

335.

1ª.- Procedimiento para la extracción de los cuerpos grasos hidroxilos a partir de sus mezclas con cuerpos grasos, caracterizado porque se forma con dichas mezclas un sistema de dos capas líquidas no miscibles, en contacto una con la otra, comprendiendo una de dichas capas por lo menos un alcohol adicionado de agua.

340.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa líquida que está en contacto con la expresada capa alcohólica comprende uno o varios hidrocarburos líquidos.

345.

3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda capa líquida comprende uno o varios hidrocarburos alifáticos.

350.

4ª.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa alcohólica comprende de preferencia uno o varios alcoholes alifáticos inferiores que contienen de 1 a 20% de agua en volumen.

355.

5ª.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla a tratar comprende ácidos grasos hidroxilos y/o sus ésteres, al mismo tiempo que otros ácidos grasos y/o ésteres de otros ácidos grasos.

360.

6ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla a tratar comprende principalmente dos o varios ácidos grasos hidroxilos diferentes o/y sus ésteres, de los que uno o varios han de separarse de los otros o han de concentrarse en una o varias fracciones.



365.

7º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla a tratar comprende principalmente dos o varios ésteres de un mismo ácido graso hidroxilo, de los que ha de separarse uno o varios de dichos ésteres de los otros o concentrarse en una o varias fracciones.

370.

8º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la mezcla a tratar está constituida por aceite de ricino del que se extrae un producto rico en gliceridos del ácido ricinoléico, tratando el aceite con un alcohol alifático inferior que contiene de 2 a 20% de agua y extrayendo los cuerpos disueltos en la capa alcohólica.

375.

9º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla a tratar está constituida por ricinoleato de metilo técnico que se purifica por uno o varios tratamientos consecutivos con un alcohol alifático inferior que contiene de 1 a 20% de agua y con un hidrocarburo alifático líquido extrayendo de ella separadamente los productos disueltos en las dos capas líquidas.

380.

10º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla a tratar está constituida principalmente por los ricinoleatos metílico y de glicerina que se separan parcial o completamente por medio de uno o varios tratamientos, según lo especificado en la reivindicación 9ª.

385.

11º.- Procedimiento para la extracción de los cuerpos grasos hidroxilos a partir de sus mezclas con cuerpos grasos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

390.

199176



- 15 -

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

Madrid, 10 AGO. 1951

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODESTO