



322262

P.- 31.116

Case MP.61

322262

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de MARCHON PRODUCTS LIMITED, entidad británica, es
tablecida en 140 Park Lane, Londres, Inglaterra.

por:

" UN METODO DE REFINAR ACEITES VEGETALES Y ANIMALES "

El invento se refiere a un método mejorado
de refinar aceites vegetales y animales.

El método convencional de refinar aceites
brutos cuando se requiere un producto comestible implica
5 tratar el aceite bruto con una solución alcalina acuosa,
tal como hidróxido de sodio o carbonato de sodio dilui-
dos, seguido por varios lavados con agua y, si es necesa
rio, por un proceso de blanqueo adsorbente utilizando tier
ras activadas; en algunos casos, se utiliza un proceso de
10 desodorización que consiste en insuflar vapor de agua o gas



inerte a través del aceite a una temperatura elevada y en vacío.

En el procedimiento de refinación con álcalis, los ácidos grasos libres presentes en el aceite bruto son separados en forma de jabones y la desventaja inherente de éste método de refinación estriba en el hecho de que el jabón forma una solución de micelas en agua que solvata cantidades apreciables del aceite glicerido. Así, no solamente hay una pérdida del aceite glicérico sino también los ácidos grasos recuperados del proceso de refinación (aceites ácidos) están contaminados con cantidades mayores o menores de aceite glicerido.

Se ha propuesto utilizar jabones de determinados ácidos grasos tales como resinato de sodio, oleato de sodio y ácidos orgánicos libres tales como ácido salicílico y ácidos nafténicos como auxiliares de la refinación de aceites gliceridos. Estos compuestos entran dentro del grupo conocido como hidrótrofos. En este caso el medio acuoso se comporta más similarmente a una solución verdadera y no solvata el aceite glicerido, o solo en una pequeña extensión. Así, solamente pequeñas cantidades de los aceites glicéridos son arrastrados a la fase acuosa por la solución de tratamiento. Sin embargo, durante la recuperación del ácido graso derivado del aceite desde la capa de jabón por acidificación de la misma con un ácido mineral fuerte, usualmente ácido sulfúrico, los hidrótrofos presentes reaccionan con el ácido mineral para producir ácidos orgánicos libres o productos de descomposición. Estos productos de reacción permanecen usualmente en el producto de ácido graso como contaminantes.

322262 322252 1 MA



Se ha encontrado ahora que si se utilizan urea o las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos aril- y alcohilaril-sulfónicos como hidrótopos, se evita sustancialmente la contaminación del producto de ácido
5 graso.

Correspondientemente, el invento consiste en un método de refinar aceites vegetales y animales que comprende mezclar el aceite a una temperatura elevada con una solución acuosa diluída de un álcali, junto con urea o una
10 sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido aril- o alcohilaril-sulfónico como hidrótopo, dejar que la mezcla se separe en una capa acuosa de jabón y en una capa aceitosa, y retirar la capa acuosa.

Junto con los ácidos grasos, otros cuerpos polares tales como proteínas, aldehidos y materias colorantes
15 que son más hidrófilos que los aceites glicéridos pero algo menos hidrófilos que los jabones, son también trasladados de la fase aceitosa a la fase acuosa. A causa de ésto los aceites obtenidos por este método son sustancialmente iguales en calidad a los aceites obtenidos por métodos de refinación convencionales que implican la purificación en varias etapas incluyendo la refinación con álcalis, el blanqueado adsorbente y la desodorización. Por utilización de
20 éste método puede ser posible en algunos casos reducir el número de etapas de refinación a una.
25

Si se requiere un grado todavía mayor de pureza, la capa aceitosa, después de la separación de la mezcla de jabón e hidrótopo, puede ser tratada con una nueva
pequeña cantidad de hidrótopo en solución acuosa y las dos
30 capas formadas pueden ser dejadas separarse. La capa acuosa se separa y la capa aceitosa, después de un lavado con

agua, es secada bajo vacío para obtener un aceite glicérido sustancialmente puro.

Los hidrótropos para la presente utilización están definidos como urea, y las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de los ácidos aril- y alcoholaril-sulfónicos que no disminuyen marcadamente la tensión superficial del agua, es decir aquellos en que cualesquiera grupos alcoholo presentes no contienen más de 8 átomos de carbono. Ejemplos de dichos compuestos incluyen los benceno-, tolueno-, cimeno- y xileno-sulfonatos de sodio o de potasio, especialmente los vendidos por la firma solicitante bajo la marca registrada ELTESOL SK. Las sales de sodio de los ácidos benceno- o alcoholbenceno-sulfónicos, tales como el xileno-sulfonato de sodio o el tolueno-sulfonato de sodio, que se vende bajo la marca registrada ELTESOL ST, son particularmente económicas.

Una ventaja de este procedimiento consiste en que puede ser utilizado para purificar aceites brutos que contienen más de la cantidad normal de ácidos grasos y que no merecerían la pena de refinarse o incluso serían imposibles de refinar por métodos convencionales debido a la excesiva pérdida de aceite o por la imposibilidad de romper las emulsiones de jabon/aceite. En particular, pueden ser refinados aceites de sebo que contienen hasta 25% de ácidos grasos, por el método de este invento, con pérdidas muy pequeñas en aceites gliceridos.

La concentración de la solución de álcalis utilizada y la temperatura a la que se lleva a cabo la separación, pueden ser sustancialmente las mismas que en el método convencional de refinación, encontrándose usualmen-

322262



te satisfactoria una solución de hidróxido de sodio al 20%
y una temperatura todo lo baja que sea compatible con el
punto de fusión y la viscosidad del aceite. La cantidad de
hidrótropo requerido depende del índice de ácido del acei-
5 te. Se puede establecer fácilmente una cantidad apropiada
de hidrótropo para cada aceite por simple tratamiento, pe-
ro como guía de primera aproximación cada unidad de índice
de ácido en el aceite bruto requiere de 1 a 3% de hidrótropo
al 100%. La proporción de hidrótropo a agua puede ser
10 ventajosamente de aproximadamente 40 a 60% en peso.

La capa acuosa obtenida por tratamiento del
aceite con álcalis e hidrótropo (o las capas acuosas combi-
nadas cuando ha habido más de un tratamiento con hidrótro-
po) puede ser tratada con un ácido mineral, preferiblemente á-
15 cido sulfúrico, para recuperar su contenido en ácido graso.
Después de la acidificación, la mezcla es dejada sedimentarse
se y se forman dos capas. La capa superior consiste en los
ácidos grasos. La capa acuosa puede ser tratada para recu-
perar el hidrótropo. Las sales de sodio de los ácidos alco-
20 hilibencenosulfónicos se prestan por sí mismas de forma espe-
cialmente fácil para la recuperación y nueva utilización ya
que, en la recuperación de los ácidos grasos por acidifica-
ción con ácido sulfúrico, la solubilidad del sulfato de so-
dio formado es disminuida marcadamente por la presencia de
25 la sal del ácido alcoholbencenosulfónico. Consecuentemente,
después de retirar el ácido graso, el sulfato de sodio pue-
de ser cristalizado fácilmente a temperaturas por debajo de
30°C como el decahidrato y, después de filtración, la solu-
ción de hidrótropo puede ser reciclada al proceso directamen-
30 te o, si se desea, después de un cierto grado de concentra-
ción. Pequeñas cantidades de sulfato de sodio no interfieren



con el proceso de refinación. El efecto del xilenosulfonato de sodio (X.S.S.) sobre la solubilidad del sulfato de sodio a 16°C está ilustrado en la tabla siguiente.

		H ₂ O%	X.S.S. %	Na ₂ SO ₄ %
5	Mezcla	46	50	4
	Filtrado	48.7	50.2	1.1
	Mezcla	63	30	7
	Filtrado	62.8	35.3	1.9
	Mezcla	80	10	10
10	Filtrado	84.0	12.5	3.5

La mezcla de ácidos grasos obtenida por acidificación de la capa acuosa, derivada del tratamiento con álcalis original, está contaminada generalmente con aceite glicerido y tiene un bajo valor comercial. De acuerdo con un aspecto del invento, el procedimiento para recuperar los ácidos grasos que se acaba de describir es modificado de manera que proporciona un ácido graso de pureza mejorada. La capa acuosa derivada del tratamiento con álcalis original es hervida con al menos suficiente álcali para hidrolizar el aceite glicérido para proporcionar una nueva cantidad de jabón de ácido graso y glicerol, la mezcla es acidificada con un ácido mineral para hidrolizar el jabón, se deja que la mezcla resultante forme dos capas, y la capa acuosa inferior es retirada para dejar una capa de ácido graso de pureza mejorada. Se sobreentenderá que la capa acuosa utilizada como material de partida para este procedimiento contiene el hidrótrofo utilizado originalmente. La presencia de un hidrótrofo es esencial para el éxito del procedimiento ya que sin él, el hervir la mezcla sería una tarea difícil o imposible debido a la formación de espuma

322262



originada por el jabón, siendo impedida esta formación de espuma totalmente o grandemente por el hidrótopo. Todo el álcali necesario para el procedimiento del invento puede ser proporcionado añadiendo un exceso suficiente de álcali en el tratamiento original del aceite glicerido bruto. Alternativamente, algo de o todo el álcali puede ser proporcionado separadamente después de este proceso inicial de refinación.

Al llevar a cabo el procedimiento que se acaba de describir, la mezcla original de aceite y ácido puede ser tratada primeramente como antes, pero aproximadamente con dos veces la cantidad de álcali requerido para saponificar los ácidos presentes, en presencia de un hidrótopo. La mezcla resultante se separa en una capa de aceite purificado superior y en una capa acuosa inferior, que contiene los ácidos saponificados, el hidrótopo, los álcalis en exceso y algo de aceite glicérico arrastrado. Esta capa acuosa es agotada y es hervida durante una hora aproximadamente. A esta temperatura y en este tiempo el álcali presente disocia el aceite glicérico. Si es necesario, se puede añadir más álcali en esta etapa para proporcionar un exceso calculado sobre el glicérico que está presente. La presencia del hidrótopo en esta etapa es esencial, ya que impide a la solución de jabón en ebullición que forme espuma.

La solución de jabón es ahora acidificada para liberar los ácidos grasos, y la mezcla resultante es dejada separarse en dos capas, una capa superior de ácido graso de pureza mejorada y una capa acuosa inferior, que es agotada. La capa acuosa contiene hidrótopo, la sal de so



5 dio del ácido mineral, que es preferiblemente ácido sulfú-
rico, añadido para liberar los ácidos grasos de la solución
de jabón, y glicerol que es producido con ácidos grasos cuan-
do el aceite glicérido es disociado por los álcalis. Esta
capa acuosa es tratada tal como se describe anteriormente
para recuperar la solución de hidrótopo, que es reciclada.
Por esto, el procedimiento considerado en su conjunto tien-
de por sí mismo a una operación continua. Se deberá hacer
observar, sin embargo, que la solución de hidrótopo raci-
10 clada acumulará gradualmente impurezas, principalmente gli-
cerol y la cantidad residual de sulfato de sodio. Después
de algún tiempo, éstas impurezas afectarán perjudicialmen-
te al procedimiento. Cuando esto ocurre, la solución pue-
de ser descartada o hecha pasar a través de una columna de
15 inclusión o intercambio de iones para separar el glicerol
después de lo cual la solución de hidrótopo purificada pue-
de ser entonces reciclada.

Cuando el aceite glicérido original contiene
fosfátidos, por ejemplo en el caso del aceite de semilla de
20 soja, se ha encontrado que éstos son extraídos en la capa
acuosa de hidrótopo y pueden ser recuperados desde ésta
por métodos conocidos. Los fosfátidos, por ejemplo leciti-
na, pueden ser subproductos valiosos del procedimiento.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar
25 el invento, estando todas las partes en peso: El término
índice de saponificación es utilizado para indicar la can-
tidad de KOH requerida para neutralizar el ácido graso y
para saponificar cualquier cantidad de aceite en él. Ambos
índices de saponificación y de ácido están dados en térmi-
30 nos de mg de KOH/g.

322262

1 MA



EJEMPLO I

200 partes de aceite de sebo de buen color
(índice de ácido 2,7 mg de KOH/g) fueron calentadas hasta
95°C. Al aceite caliente se añadieron 10 partes de xile-
5 nosulfonato de sodio (XSS) como una solución al 60% en agua.
Se añadió entonces sosa cáustica (10% de exceso basado so-
bre el índice de ácido) en forma de una solución al 20%.
La mezcla fué agitada y después fué dejada sedimentar. Des-
pués de separar la capa acuosa, el aceite fué lavado una
10 segunda vez con 30% de XSS, fué separado, lavado con agua
y entonces secado bajo vacío a una temperatura de 95°C.
Las capas acuosas combinadas fueron tratadas con ácido sul-
fúrico para liberar los ácidos grasos. Después de separar
los ácidos grasos, el sulfato de sodio fué separado por cris-
15 talización y filtrado para proporcionar una solución de XSS
para su nueva utilización.

Se repitió el anterior tratamiento, utilizan-
do respectivamente 14 partes y 20 partes de XSS. Los resul-
tados de los tres tratamientos están mostrados en la tabla
20 1. También están incluidos en la tabla los resultados obte-
nidos cuando el tratamiento se llevó a cabo sin utilización
de un hidrótopo.

322262



T A B L A I

Sebo de buen color Índice de ácido 2,7

Índice de saponificación 196

ACIDOS GRASOS RECUPERADOS					ACEITE NEUTRO
% de XSS basado sobre el aceite	partes en peso	índice de ácido	índice de saponificación	% de aceite neutro arrastrado	Índice de ácido
5	2.8	194	206	0.085	0.1
7	2.5	195	203	0.05	0.1
10	2.75	197	206	0.06	0.05
nada	2.77	135	212	0.54	0.25

15 EJEMPLO II

Se llevó a cabo una separación similar a la descrita en el Ejemplo I utilizando 200 partes de aceite de sebo de color medio. Los resultados se muestran en la Tabla II.

T A B L A II

Sebo de color medio Índice de ácido 26,7

Índice de saponificación 197,5

ACIDOS GRASOS RECUPERADOS					ACEITE NEUTRO
% de XSS basado sobre el aceite	partes en peso	índice de ácido	índice de saponificación	% de aceite neutro arrastrado	Índice de ácido
28	26.9	181	206	1.7	0.15
30	nada	NO REFINABLE			

322262

1 M



Parte de la capa acuosa que contenía 1,7% de aceite glicérido, fué calentado a ebullición durante una hora con 10% de exceso de álcali sobre el aceite glicérido. Por acidificación con ácido sulfúrico, la solución se separó en dos capas y la capa acuosa inferior fué retirada para dejar una capa de ácido graso con el siguiente análisis:

Indice de ácido 207

Indice de saponificación 207.

10 EJEMPLO III

Se llevó a cabo una separación similar a la descrita en el Ejemplo I utilizando 200 partes de aceite de semilla de soja. Los resultados se muestran en la Tabla III.

T A B L A III

15 Aceite de semilla de soja Indice de ácido 2,9

Indice de saponificación 194,0

ACIDOS GRASOS RECUPERADOS					ACEITE NEUTRO
% de XSS basado sobre el aceite	partes en peso	índice de ácido	índice de saponificación	% de aceite neutro arrastrado	Indice de ácido
6	1.69	175	206	0.13	0.05
nada	3.51	104	206.8	0.45	0.38

25

Parte de la capa acuosa que contenía 0.13% de aceite glicérido fué calentada a ebullición durante una hora sin ninguna nueva adición de álcali. Por acidificación con ácido sulfúrico, la solución se separó en dos capas, y la capa acuosa inferior fué retirada para dejar una capa de ácido graso con el siguiente análisis:

30



Indice de ácido 206

Indice de saponificación 206

EJEMPLO IV

Se llevó a cabo una separación similar a la descrita en el Ejemplo I utilizando 200 partes de aceite de maíz. Los resultados están mostrados en la Tabla IV.

T A B L A IV

Aceite de maíz Indice de ácido 6,4

Indice de saponificación 193,4

ACIDOS GRASOS RECUPERADOS					ACETITE NEUTRO
% de XSS basado sobre el aceite	Partes en peso	Indice de ácido	Indice de saponificación	% de aceite neutro arrastrado	Indice de ácido
10	5,62	181,2	208	0.39	0.15
nada	7.94	115.6	206.5	1.87	0.34

Un método de extraer aceites vegetales consiste en digerir semillas trituradas con un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo hexano. Se ha encontrado que la solución resultante del aceite es excelentemente apropiada para el procedimiento del invento ya que la separación en la capa acuosa de hidrótopo y jabón y en la capa de aceite y disolvente es mucho más rápida que lo es cuando se utiliza el aceite sin disolver en hidrocarburo. Por ejemplo, cuando se utiliza aceite sin disolver la separación puede necesitar horas, pero cuando se utiliza la solución en hexano, la separación puede necesitar de 2 ó 3 minutos. Se sobreentiende que en la descripción del invento y en sus reivindicaciones

322262



nes, el término "aceite" incluye, cuando lo permite el con
 texto, soluciones de aceite en disolventes hidrocarbonados.

En vista del corto tiempo requerido para la
 separación de las fases acuosas y de disolvente, la utili-
 zación de soluciones hidrocarbonadas de los aceites se pres-
 5 ta por sí misma como ventaja especial para la ejecución del
 invento como un procedimiento continuo.

EJEMPLO V

Se llevó a cabo una separación tal como se
 describe en el Ejemplo I utilizando soluciones en hexano de
 10 aceite de semilla de soja con un índice de ácido de 1,12 y
 un índice de saponificación de 191, como sigue: (a) solu-
 ción de 91,4 g de aceite en 300 ml de hexano. (b) solución
 de 217 g de aceite en 250 ml de hexano.

Después de agitar la mezcla de aceite, disol
 15 vente, hidrótopo, álcali y agua, tuvo lugar la separación
 en dos capas aproximadamente en 2 minutos. Los resultados
 del proceso se muestran en la Tabla V.

T A B L A V

20

ACIDOS GRASOS RECUPERADOS					ACEITE NEUTRO
% de XSS basada so- bre el aceite	Peso en g	Indice de ácido	Indice de sapo- nifica- ción	% de aceite neutro arras- trado	Indice de ácido
(a) 6.5	0.52	131	198	0.18	0.065
(b) 50	1,63	110	199	0.33	0.04

30

322262¹



- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un método de refinar aceites vegetales y animales que comprende mezclar el aceite a una temperatura elevada con una solución acuosa diluída de un álcali, junto con urea o una sal de un metal alcalino o alcalino-térreo, de un ácido arilsulfónico o alcoholarilsulfónico como hidrótrofo, permitir que la mezcla se separe en una capa de jabón acuoso y una capa aceitosa, y retirar la capa acuosa.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual el hidrótrofo es una sal de metal alcalino o alcalinotérreo, de un ácido alcoholarilsulfónico en el cual cada grupo alcoholilo no contiene más de 8 átomos de carbono.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el cual el hidrótrofo es una sal de metal alcalino de ácido xilensulfónico o toluensulfónico.

4.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual la cantidad de hidrótrofo presente es de 1 a 3% del peso del aceite por cada unidad de índice de ácido del aceite bruto.

5.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual la proporción del hidrótrofo al agua es de 40 a 60% en peso.

6.- Un método según cualquiera de las reivin

dicaciones precedentes, en el cual la capa aceitosa, después de la retirada de la capa acuosa, es tratada con una nueva cantidad de hidrótopo en solución acuosa.

5 7.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el cual la capa de jabón acuosa o las capas de jabón acuosas combinadas es o son acidificadas con un ácido mineral, se permite a la mezcla que se separe en una capa de ácido graso y en una capa de hidrótopo acuosa y la capa de hidrótopo acuosa es extraída.

10 8.- Un método según la reivindicación 7, en el cual la sal de ácido mineral presente en la capa de hidrótopo acuosa es separada por cristalización y retirada, y el filtrado es reciclado.

15 9.- Un método según las reivindicaciones 7 y 8 en el cual, antes de la acidificación, la citada capa de jabón acuosa es hervida con al menos suficiente álcali para hidrolizar cualquier cantidad de aceite glicérido presente para proporcionar una cantidad adicional de jabón de ácido graso y glicerol, y la mezcla es entonces acidificada
20 da con un ácido mineral para hidrolizar el jabón, se permite a la mezcla resultante formar dos capas, y la capa inferior acuosa es retirada para dejar una capa de ácido graso de pureza mejorada.

25 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el aceite bruto contiene fosfátidos que son extraídos en la capa acuosa y los fosfátidos son recuperados de dicha capa por métodos convencionales.

322262



11.- UN METODO DE REFINAR ACEITES VEGETALES
Y ANIMALES.

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

5 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escri-
tas por una sola de sus caras.

Madrid, 1 MAR 1966

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

E.F.G.-

- 16 -

M. G.