

36169



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam - Holanda.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA NEUTRALIZAR
DE FORMA CONTINUA ACEITES GLICERIDOS".

Prioridad: Patente inglesa n.º 3.893/66 del 28-1-66-.

336169



1 Esta solicitud se refiere a un procedimiento continuo
para la neutralización de aceites glicéridos u otros deriva-
dos funcionales de ácidos grasos, que contengan pequeñas
cantidades de ácidos grasos libres y otras impurezas. La eli-
5 minación de los ácidos grasos libres y otras impurezas por
tratamiento de los aceites glicéridos con una solución alcalina es un proceso bien conocido. Este método, sin embargo, implica pérdidas de aceite neutro producidas principalmente por la formación de emulsiones indeseables. Esto puede ser
10 demostrado cuando el producto jabonoso que se obtiene después del proceso de neutralización se escinde por acidulación. En la mayor parte de los casos se encuentra en el aceite ácido una cantidad considerable de aceite neutro, siendo todavía bastante usuales cantidades del 30 al 40 % o más de
15 aceite neutro en el aceite ácido. Es posible recuperar el aceite neutro de la solución jabonosa, pero se trata de un procedimiento bastante costoso y por lo tanto poco satisfactorio industrialmente.

 Se sabe realizar la neutralización de forma continua
20 con ayuda de centrífugas, dando tiempos de contacto muy cortos entre el aceite y la solución alcalina. Sin embargo, las pérdidas de aceite son todavía considerables y el empleo de centrífugas es bastante costoso y requiere un mantenimiento cuidadoso. Además, el efecto del proceso de neutralización depende del tipo de aceite glicérido. Si un aceite glicérido que contiene predominantemente ácidos grasos con una
25 longitud de cadena de 16 átomos de carbono o más, siendo saturados la mayor parte, se somete a neutralización, existe una gran tendencia a la formación de emulsiones. Esta emulsificación va siempre acompañada de elevadas pérdidas de re-
30 fici-

336169



1 -nación. Estos aceites glicéridos son por ejemplo sebo, acei-
te de cacahuét, etc, así como aceites parcial o totalmente
hidrogenados, que aunque en la mayor parte de los casos sola-
mente contienen pequeñas cantidades de ácidos grasos libres,
5 dan lugar a pérdidas por refinación relativamente elevadas
durante la neutralización.

Un objeto principal del presente invento es proporcio-
nar un procedimiento continuo de neutralización en el cual
se reducen considerablemente las habituales pérdidas por re-
10 finación y donde no se hace uso de equipos costosos. Este
procedimiento es especialmente adecuado para aceites glicé-
ridos que contienen predominantemente ácidos grasos cuya lon-
gitud de cadena es de 16 átomos de carbono o más y para acei-
tes glicéridos parcial o totalmente endurecidos.

15 También es aplicable a derivados funcionales de áci-
dos grasos distintos de los glicéridos. que, debido a la for-
ma de preparación o a alguna otra causa, contengan ácidos car-
boxílicos libres, especialmente ácidos grasos.

De acuerdo con la invención, los aceites glicéridos,
20 especialmente los del tipo especificado u otros derivados
funcionales de ácidos grasos, se tratan en forma continua rea-
lizando instantáneamente la neutralización de los ácidos gra-
sos libres mediante el mezclado rápido del aceite glicérido
y un líquido alcalino que contenga un exceso de álcali rela-
25 tivamente pequeño, seguido inmediatamente de lavado de la
mezcla, en contracorriente o en paralelo, en una columna de
relleno con un líquido acuoso adecuado. El líquido de lavado
acuoso debe ser capaz de disolver el jabón sin afectar adver-
samente a este último o al aceite y de romper cualquier emul-
30 sión que se haya formado. Se ha hallado que son muy adecuadas

336169



1 - las soluciones acuosas diluidas de electrolitos neutros
- exentos de toxicidad o sabor. La mezcla se realiza poniendo
en contacto los líquidos intensiva y rápidamente en un dis-
positivo mezclador, a temperaturas de hasta 100°C. Aunque
5 siempre acompaña al proceso de neutralización cierta forma-
ción de emulsión, ahora se ha encontrado que mezclando rápi-
da e instantáneamente los materiales y a continuación rom-
piendo inmediatamente la emulsión en una columna de relleno,
de acuerdo con el presente invento, las pérdidas de acei-
10 te por saponificación se reducen mucho o se evitan. Es con-
veniente que la columna de relleno esté llena inicialmente
con el líquido de lavado acuoso, que de preferencia contiene
un aditivo para provocar la ruptura de cualquier emul-
sión. El álcali se utiliza en un exceso del 10 al 20 % apro-
15 ximadamente sobre la cantidad estequiométrica requerida pa-
ra neutralizar los ácidos grasos libres con objeto de evi-
tar la formación de jabones ácidos.

La mezcla resultante de la neutralización (grasa, ál-
cali consumido y jabón) se introduce a alguna distancia so-
20 bre la parte inferior de la columna y se hace circular en
contracorriente o en paralelo con el líquido acuoso, duran-
te cuyo proceso cada uno de los líquidos se pone en contac-
to al azar con el otro mientras fluye a lo largo de trayec-
torias tortuosas a través del lecho de relleno en dicha co-
25 lumna, después de lo cual el aceite y los líquidos acuosos
se separan en virtud de su peso específico diferente. El
aceite neutro coalesce y se saca en la parte superior de la
columna, por ejemplo mediante un rebosadero, mientras que la
solución acuosa que contiene el jabón se saca por la parte
30 inferior de la columna. El lecho está formado por capas de

336169



1 material de relleno químicamente inerte, preferiblemente de
la misma forma, apiladas una sobre otra. Puede utilizarse ma-
terial de relleno en forma de perlas, silletas, anillos o
similares. Las dimensiones del material de relleno tienen
5 que ser elegidas teniendo en cuenta las dimensiones de la
columna y con la debida consideración a las condiciones del
proceso. En general, cuando se utilizan perlas, el diámetro
del material de relleno puede estar comprendido entre 5 y
50 mm, particularmente entre 10 y 25 mm. Es importante que
10 exista suficiente espacio libre en el lecho para que la mez-
cla y la solución acuosa lo atraviese. El espacio libre es
diferente para cada tipo de relleno. Así, para perlas puede
calcularse que el espacio libre es del 40 al 45 %, mientras
que para las silletas el espacio libre es alrededor del 70-
15 80 %. En general, puede establecerse que el espacio libre en
el lecho de material de relleno debe estar comprendido entre
el 30 y el 95 % para obtener buenos resultados. La altura
del lecho depende de las condiciones de trabajo, pero, por
ejemplo, son posibles alturas comprendidas entre 10 y 200
20 cm. En general, la forma en que la mezcla se divide al en-
trar en el lecho de material de relleno no es muy crítica,
con tal de que la mezcla se extienda bien sobre toda la sec-
ción transversal del lecho. Los elementos de relleno están
25 hechos adecuadamente de un material inerte, tal como vidrio,
cerámica, preferiblemente vidriada, un metal como acero ino-
xidable que no afecta al aceite neutro, o un plástico como
polietileno. Si se desea, los elementos de relleno pueden
hacerse de sustancias lipófilas o con sus superficies con-
vertidas en lipófilas.

30 El líquido de lavado acuoso puede circular en contra-

336169

27E



5 corriente o en paralelo con el aceite y el álcali, dando buenos resultados ambos tipos. Aunque en general se prefiere - llevar a cabo el proceso de tal forma que la columna esté llena inicialmente del líquido de lavado acuoso, no se excluye la posibilidad de iniciar el proceso con la columna llena inicialmente de la mezcla que contiene el aceite. En el último caso, cuando la columna está llena con esta mezcla, el proceso se inicia introduciendo el líquido de lavado sobre la parte superior del material de relleno.

10 El procedimiento de la invención es también aplicable a soluciones de aceites a neutralizar en hidrocarburos u otros disolventes. Estas soluciones son conocidas como miscelas y son el resultado de la extracción de semillas oleasas con un disolvente, tal como hexano. Si se tratan otros derivados de ácidos grasos en lugar de los glicéridos, como por ejemplo los ésteres de alcoholes distintos del glicerol, las amidas o los nitrilos, incluso puede ser aconsejable mezclar el producto a neutralizar con un disolvente - adecuado, en particular cuando es demasiado pequeña la diferencia entre la densidad de la solución acuosa y la densidad de los derivados funcionales de los ácidos grasos. - En este caso, se puede alterar la densidad de los derivados funcionales mezclándolos con una cantidad adecuada de un disolvente como benceno, acetona, hexano y otros hidrocarburos así como con hidrocarburos clorados. En estos casos, las -
15 temperaturas durante la neutralización se eligen teniendo en cuenta el punto de ebullición del disolvente presente. Por ejemplo, cuando se utiliza hexano, la temperatura elegida no será superior a 50°C.

20 Es ventajoso utilizar como álcali hidróxido sódico, pe

336169

278



1 -ro también pueden emplearse otros agentes alcalinos. La con-
centración de la solución alcalina se elige de acuerdo con
las condiciones del proceso, pero se ha observado que en la
columna descrita pueden romperse incluso las emulsiones esta-
5 bles. Se ha hallado que las concentraciones más adecuadas se
encuentran en el intervalo de 0,3-1,0 N. Puede ser útil se-
parar previamente las sustancias sólidas y gaseosas presen-
tes en el aceite crudo o en la solución alcalina, tal como el
aire ocluido o disuelto o las impurezas que flotan en el
10 aceite. Esto puede hacerse filtrando y desgasificando el
aceite crudo así como el álcali antes de mezclarlos. La mez-
cla que contiene el aceite, que puede ser considerada como
una emulsión, es separada fácilmente por la solución de electro-
lito en la instalación, de forma que el aceite neutro coales-
15 ce en el espacio superior de la columna y se saca. La separa-
ción del jabón del aceite tiene lugar sin ninguna dificultad
puesto que el proceso, a diferencia de la neutralización, es
puramente físico. El procedimiento puede hacerse más eficaz
trabajando en condiciones tales que las miselas de jabón es-
20 tén divididas lo más finamente posible, lo que depende por
ejemplo de la concentración de la lejía.

Aunque habitualmente se utiliza cloruro sódico como elec-
trolito en el líquido de lavado acuoso, pueden emplearse
otros electrolitos como, por ejemplo, sulfato sódico y fosfa-
25 to monosódico. La concentración de electrolito debe estar
comprendida preferiblemente entre 0,05 y 1,5 % para obtener
buenos resultados.

La velocidad de producción del aceite está limitada por
el sistema de bombeo y por el peso específico y el grado de
30 división del jabón, porque el contenido en jabón aumentaría



336169

1 -indebidamente a velocidades de producción demasiado altas.
El líquido de lavado acuoso puede contener sustancias disueltas, además de los electrolitos, para favorecer la ruptura de emulsiones en la mezcla que contiene la grasa. Tales sustancias son alcoholes solubles en agua, por ejemplo etanol, 5 propanol, alcohol butílico terciario, glicerol, glicol y similares. También pueden usarse mezclas de electrolitos y alcoholes. La concentración se elige generalmente de tal forma que la diferencia de densidades entre la mezcla oleosa y la 10 solución acuosa sea lo mayor posible para obtener una separación de fases eficaz. En general, dan buenos resultados las soluciones con concentraciones que varían ampliamente entre el 10 y el 60 %.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

15

EJEMPLO 1

Un aceite de coco bruto con un contenido en ácido graso libre del 5,3 % se neutraliza mezclándolo de forma continua con una solución de hidróxido sódico 0,8 N, cuya cantidad corresponde a un exceso del 20 % sobre la cantidad estequiométrica requerida. La mezcla del aceite y el álcali tiene lugar en una vasija cerrada a una temperatura de unos 85-90°C. 20 Ambas corrientes (álcali y aceite) se introducen en la vasija donde se mezclan de forma continua y homogénea mediante un dispositivo agitador adecuado que gira a una velocidad de unas 400 r.p.m. (También son posibles otros métodos de mezclado, por ejemplo introduciendo y uniendo ambas corrientes en una tubería de diseño tal que se produzca un régimen turbulento. Si la tubería común es de longitud suficiente, por ejemplo siendo espiral o helicoidal, se obtiene una mezcla 25 satisfactoria.) La reacción entre el ácido graso libre y el 30



336169

1 - álcali tiene lugar espontáneamente y se completa en cuestión
de segundos.

5 La columna está cerrada en la cúspide y tiene una altura
de 80 cm y un diámetro de 7 cm y la altura del lecho de
relleno es de 50 cm. El material de relleno está constituido
por silletas Berl de 10 mm de diámetro. La columna se llena
inicialmente con una solución salina al 1 % y la mezcla de
aceite y álcali circula en contracorriente con la solución
acuosa. La producción de mezcla asciende a 1000 kg/m²/hora.
10 La temperatura se mantiene a 85-90°C. Después de algún tiempo
el aceite neutro se separa de la fase alcalina y se saca
a través de un rebosadero por la parte superior de la columna.
La solución jabonosa se saca en la parte inferior de la
columna. El aceite neutralizado tiene un contenido en ácido
graso libre del 0,06 % y un contenido en jabón del 0,01 %.
15 El grado de escisión del material jabonoso con ácido sulfúrico
es del 90 %, esto es, el aceite ácido obtenido por este
tratamiento contiene el 90 % de ácido graso libre y el 10 %
de aceite neutro.

20 EJEMPLO 2

Utilizando el mismo equipo descrito en el ejemplo precedente
y a la misma temperatura, se neutraliza un aceite de
cacahuet con una producción de 400 kg/m²/hora. El contenido
en ácido graso libre del aceite bruto asciende a 3,1 %. El
25 álcali se encuentra presente en una concentración de 0,8 N
y en un exceso del 20 % sobre la cantidad estequiométrica
requerida. El tratamiento posterior se realiza con agua que
contiene el 1 % de sal. El contenido en ácido graso libre del
aceite neutro es del 0,07 % y el contenido en jabón del
30 0,18 %.



336169

EJEMPLO 3

5 Se trata un aceite de soja en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 y 2, con una producción de $700 \text{ kg/m}^2/\text{hora}$. La temperatura es de $90-95^\circ\text{C}$. El aceite bruto tiene un contenido en ácido grado libre del 0,6 %, mientras que el - aceite neutralizado tiene un contenido en ácido graso libre del 0,07 % y un contenido en jabón del 0,09 %.

EJEMPLO 4

10 Una miscela de aceite de soja constituida por una parte de aceite de soja y una parte de hexano previamente descalcificado, se trata en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1, 2 y 3. La temperatura se mantiene en el intervalo de $40-45^\circ\text{C}$ y la producción asciende a $1000 \text{ kg/m}^2/\text{hora}$. El aceite bruto tiene un contenido en ácido graso libre del 0,45 %, 15 mientras que el aceite neutro tiene un contenido en ácido graso libre del 0,04 % y un contenido en jabón del 0,02 %.

EJEMPLO 5

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 4, pero en este caso se utiliza una miscela de aceite de soja en la cual la soja no se ha descalcificado. La miscela está constituida - una parte de aceite de soja y cuatro partes de hexano. Las condiciones son semejantes a las del Ejemplo 4. El aceite - bruto tiene un contenido en ácido graso libre del 0,65 %, - mientras que el aceite neutro tiene un contenido en ácido 25 graso libre del 0,12 % y un contenido en jabón del 0,06 %.

EJEMPLO 6

30 Un aceite de ballena que contiene 0,85 % de ácido graso libre se trata en las mismas condiciones que en los Ejemplos precedentes. La producción asciende a $700 \text{ kg/m}^2/\text{hora}$. y la temperatura se mantiene a $90-95^\circ\text{C}$. El contenido en ácido gra

336169 27 B



1 -so libre del aceite de ballena neutralizado es del 0 % y el
contenido en jabón del 0,07 %.

EJEMPLO 7

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 6, pero en lugar
de una solución acuosa conteniendo el 1 % de sal, se utiliza
una solución acuosa que contiene 0,3 % de sal. En este caso,
el aceite de ballena neutralizado tiene un contenido en áci-
do graso libre del 0,05 % y un contenido en jabón del 0,19 %.

EJEMPLO 8

10 Un aceite de ballena endurecido hasta un punto de fu-
sión de escurrido de 35°C y con un contenido en ácido graso
libre del 0,12 %, se mezcla con los ácidos grasos de un acei-
te de pescado completamente endurecido hasta que el conteni-
do en ácido graso libre es del 0,25 %. Este aceite de balle-
15 na se neutraliza poniéndolo en contacto con una solución al-
calina 0,12 N que se encuentra presente con un 20 % de exce-
so sobre la cantidad estequiométrica requerida. La produc-
ción asciende a 2100 kg/m²/hora y la solución acuosa contie-
ne el 0,1 % de sal. La temperatura es del orden de 90-95°C.
20 El contenido final en ácido graso libre del aceite de balle-
na es del 0,12 % y el contenido en jabón del 0,08 %.

EJEMPLO 9

25 Un aceite de soja endurecido hasta un punto de fusión
de escurrido de 34°C y con un contenido en ácido graso libre
del 0,25 % se neutraliza poniéndolo en contacto con una solu-
ción alcalina 0,4 N, que se encuentra presente con un 20 %
de exceso sobre la cantidad estequiométrica requerida. La
producción asciende a 1600 kg/m²/hora y la solución acuosa
contiene el 0,2 % de sal. La temperatura es del orden de 90-
30 95°C. El contenido final en ácido graso libre es del 0,04 %

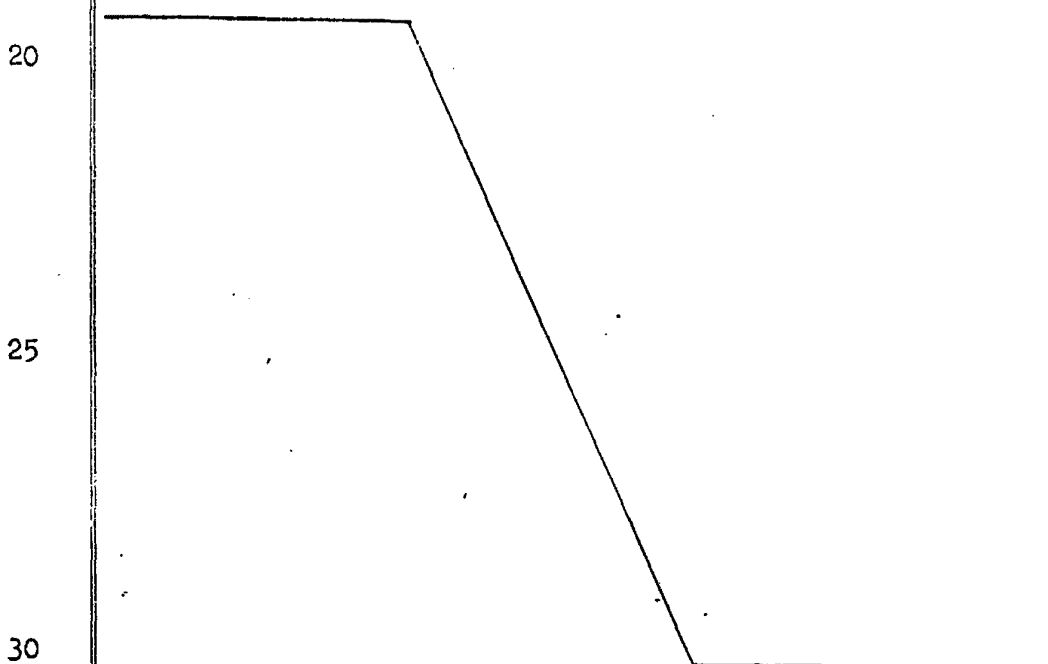
336169 27



1 -y el contenido en jabón del 0,07 %.

En los anteriores ejemplos el tratamiento se realiza a la presión atmosférica pero esto no es esencial y la invención incluye, por ejemplo, las condiciones de trabajo a presión superior a la atmosférica y realizando la neutralización y el lavado a temperaturas superiores a 95°C, especialmente entre 100 y 140°C. La invención también incluye la realización del proceso combinado en atmósfera de gas inerte, habiendo liberado previamente el aceite calentado y los líquidos de tratamiento del oxígeno libre disuelto, si ello es necesario. Las formas adecuadas de columna para realizar el lavado están indicadas en los dibujos de la solicitud de patente inglesa nº 11.861/64, siendo la trayectoria del líquido de lavado en el presente invento igual a la del álcali en la descripción relativa a los dibujos de la mencionada solicitud.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



336169 27



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para neutralizar de forma continua aceites glicéridos, así como otros derivados funcionales de ácidos grasos, con un líquido alcalino, en cuyo procedimiento la neutralización de los ácidos grasos libres se realiza de forma instantánea mezclando rápidamente los aceites glicéridos, o los derivados funcionales de ácidos grasos, con el líquido alcalino, seguido inmediatamente de lavado de la mezcla con una solución acuosa en una columna de relleno.

5

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual se utiliza un exceso relativamente pequeño de álcali.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el cual se utiliza un exceso del 10-20 % sobre la cantidad estequiométrica requerida de álcali para neutralizar los ácidos grasos libres.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual la mezcla obtenida después de la primera etapa se introduce en la parte inferior del lecho de relleno y se hace circular en contracorriente o en paralelo con la solución acuosa, durante cuyo tratamiento cada uno de los líquidos se pone en contacto al azar con el otro al mismo tiempo que recorre trayectorias tortuosas a través del lecho citado, después de lo cual se separan el aceite y los líquidos acuosos en virtud de la diferencia entre sus pesos específicos.

25

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el aceite glicérido se trata en forma de miscela.

30

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual se mezclan los derivados funcionales de ácidos grasos, distintos de los aceites glicéridos, con disolventes adecuados antes de su tratamiento, con objeto de alterar la densi-

336169



1 -dad de estos derivados.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual la solución acuosa de hidróxido sódico se utiliza a una concentración de 0,3 a 1,0 N.

5 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual la solución acuosa contiene un electrolito a una concentración de 0,05-1,5 %.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el cual la solución acuosa contiene cloruro sódico, sulfato sódico, fosfato monosódico o mezclas de los mismos.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual la solución acuosa contiene un alcohol soluble en agua, como etanol, propanol, alcohol butílico terciario, glicerol, glicol y similares.

15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, en el cual la solución acuosa contiene el alcohol en una proporción comprendida entre el 10 y el 60 %.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual se utiliza un intervalo de temperaturas de 95 a 140°C, a presión superior a la atmosférica.

13. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 11, en el cual se tratan aceites glicéridos que contienen predominantemente ácidos grasos con una longitud de cadena de 16 átomos de carbono o más.

25 14. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 11, en el cual se tratan aceites glicéridos parcial o totalmente endurecidos.

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN -
30 PROCEDIMIENTO PARA NEUTRALIZAR DE FORMA CONTINUA ACEITES GLI

27 E



336169

GERIDOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas .

Madrid, 27 Enero, 1967

BERNARDO UNGRIA

p.p.

5

10

15

20

25

30