



342,186

342186

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

por "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MEZCLAS DE MATERIAS GRASAS LIQUIDAS Y SÓLIDAS", a favor de la firma Alemana HENKEL & Cie. GmbH, residente en DUSSELDORF (Alemania) Henkelstr 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se han descubierto procedimientos para separar mezclas de materias líquidas y sólidas que consisten en transformar el material de partida que se haya de separar en una dispersión de partículas grasas líquidas y sólidas, separadas, en solución acuosa de humectantes y separar esta dispersión en sus componentes por métodos ya de sí conocidos. La separación puede efectuarse, por ejemplo, mediante filtración; los componentes de la dispersión se separan entonces según los estados de agregación, con lo que la materia grasa líquida y la solución acuosa de
- 5.
- 10.

342186

- humectante aparecen como componente líquido, y la materia grasa sólida como componente sólido, de la dispersión. Pero la separación puede efectuarse también, independientemente del estado de agregación de las fases existentes en la dispersión, con ayuda de centrifugadoras de camisa entera, en capas de diverso peso específico, y se obtienen entonces como fase más ligera los componentes oleosos del material de partida, mientras los componentes sólidos aparecen suspendidos en la solución acuosa de humectante y se descargan junto con ésta de la centrifugadora. Este procedimiento de separación descrito en último lugar ha adquirido particular importancia práctica como método técnico efectuado en continuo.
- 5.
- 10.

- En calidad de materias grasas entran en cuenta los ésteres de ácido graso, en particular los ésteres de ácido graso de origen natural, sobre todo los triglicéridos, y asimismo los ácidos grasos o los alcoholes grasos. Una modalidad de realización del procedimiento de especial importancia práctica para los ésteres de ácido graso y los ácidos grasos está descrita en la patente norteamericana 2.800.493, mientras que la patente alemana 1.010.062 tiene por objeto la aplicación del procedimiento a los alcoholes grasos.
- 15.
- 20.

- Mucha importancia económica tiene la separación de mezclas de ácidos grasos líquidos y sólidos, en particular de ácidos grasos con 8 a 30, y preferentemente
- 25.



342186

- 10 a 20, átomos de carbono en la molécula, y entre éstas, a su vez, la separación de las mezclas de oleína y estearina, mientras que el origen de las mezclas de ácido graso que se separen puede ser cualquiera. El invento, por lo tanto, se describirá a continuación refiriéndose a la separación de mezclas de ácidos grasos; pero las indicaciones contenidas en esta descripción valen también, como es lógico, para la separación de mezclas de ésteres de ácido graso y, en particular, de mezclas de triglicéridos y de mezclas de alcoholes grasos.

- En los procedimientos conocidos, los ácidos grasos que se han de separar se suelen la mayoría de las veces fundir por completo y luego enfriar hasta la temperatura de separación. Para ello se emplea con frecuencia el refrigerador de raspado (votator), un tubo recorrido por la mezcla de ácidos grasos que se ha de refrigerar y rodeado por una camisa refrigeradora, dentro del cual unas rasquetas giratorias mantienen la superficie interna libre de acumulaciones de ácidos grasos sólidos. Se forma así una papilla cristalina, tanto más rígida cuanto más se ha de refrigerar el material de partida. En consecuencia, para la realización del procedimiento se necesita el refrigerador de raspado, construído de modo relativamente estable, en el que puedan elaborarse las mezclas de ácidos grasos, muy rígidas a la temperatura de separación, y además la transmisión de calor entre el refrigerante y el ácido graso se vuelve cada vez peor a medida



342186

- que aumenta el estado pastoso de las mezclas, de modo que, o bien el paso de material resulta escaso, o bien se precisan superficies de refrigeración desmesuradamente grandes. Esta transmisión de calor que va disminuyendo no puede reducirse a voluntad mediante el descenso de la temperatura del refrigerante, porque entonces cristalizan en las paredes del refrigerador refrigeradas muy por debajo del punto conveniente no sólo los ácidos grasos de más alto punto de fusión que se segregan, sino también grandes cantidades de los ácidos grasos de punto de fusión bajo, que deberían quedarse en la fracción líquida.
- 5.
- 10.

- Ahora se ha descubierto que se evitan las dificultades aquí expuestas si se efectúa la cristalización en dos etapas. En la primera etapa, la mezcla de ácidos grasos que se ha de separar se enfría, de la manera ordinaria, hasta que cristalice únicamente una parte del ácido graso que se segrega en forma sólida; en la segunda etapa, se produce el ulterior descenso de la temperatura de la papilla cristalina flúida formada en la primera etapa, mediante la dispersión de esta papilla en solución acuosa de humectante, cuya temperatura se halla por debajo de la temperatura de la papilla flúida.
- 15.
- 20.

- Se ha comprobado que es conveniente que el ácido graso se enfríe primeramente, en los dispositivos de refrigeración usuales, por ejemplo en el citado refrigerador de raspado, hasta tal punto que quede cristalizado alrededor del 30 a 85%, y preferentemente del 40 al 70 %.
- 25.



342186

- de todo el ácido graso sólido que se segrega. Una vez se ha llegado a este estado, se junta el ácido graso líquido, que contiene partículas de ácido graso sólidas. flúidas hasta pastosas, con la solución acuosa de humectante, en-
5. friada, La cantidad y la temperatura de la solución acuosa de humectante se ajustan para mayor conveniencia de modo que, una vez efectuado el cambio de temperatura entre la mezcla de ácidos grasos y la solución de humectante, se establezca la temperatura de separación deseada. Dado que
10. estas soluciones acuosas de humectante contienen con frecuencia electrólitos o en parte también otras substancias orgánicas rebajadoras del punto de congelación (como, por ejemplo, glicerina, glicoles y materias semejantes), la temperatura de la solución de humectante se puede rebajar
15. sin dificultades hasta por debajo del punto de congelación del agua. En caso necesario, junto con la solución acuosa de humectante se puede desleir también por agitación hielo desmenuzado en la mezcla de ácidos grasos que se ha de separar.
20. El recipiente en que se mezclan entre sí el ácido graso previamente refrigerado y la solución fría de humectante debe, para mayor conveniencia, aislarse contra un cambio de calor con el ambiente, que la mayoría de las veces es más cálido. El aislamiento puede reemplazarse
25. por una camisa refrigeradora, en cuyo caso la temperatura del refrigerante que se halle dentro de la camisa refrigeradora debe ser igual o ligeramente inferior a la temperatura final que ha de alcanzar el ácido graso.



342186

Sin embargo, no es necesario en esta etapa del procedimiento ajustar la temperatura final deseada; también se puede continuar refrigerando la mezcla de ácidos grasos dispersa junto con la solución acuosa de humectante a la temperatura de separación, o, en el caso de que se hubiera debajo a menos de ésta, calentar la dispersión hasta la temperatura de separación.

5.

La cantidad de solución de humectante es por lo general del 75 al 300 %, y preferentemente del 100 al 200 %, del peso de la mezcla de ácidos grasos que se ha de separar. La temperatura de la solución de humectante depende de la temperatura del ácido graso añadido, de la temperatura final que se pretenda y de la proporción cuantitativa de mezcla de ácidos grasos y solución de humectante.

10.

15.

El procedimiento de este invento se puede combinar con el procedimiento de la patente alemana 970.292 (D 1167). En este procedimiento, para dispersar la mezcla de cristales de ácido graso y ácido graso líquido se emplea una solución de humectante cuya concentración en humectante es mayor que la que debe hallarse en la dispersión acabada, y luego se ajusta la dispersión a la concentración final por adición de agua o de solución diluida de humectante. También en este procedimiento es posible enfriar hasta la temperatura de separación la dispersión de la mezcla de ácidos grasos para separar en la solución de humectante, en el caso de que, al mezclar con la solu-

20.

25.

342186



ción enfriada de humectante, no se haya alcanzado todavía dicha temperatura de separación.

- Por medio del procedimiento de este invento se facilita la refrigeración de la mezcla de ácidos grasos que se ha de separar y, a causa de prescindirse de una parte de los refrigeradores de raspado, necesarios en otro caso, se la simplifica y se aumenta la cantidad de paso de las instalaciones existentes. Ciertamente que ahora hay que enfriar la solución de humectante antes de juntarla con la mezcla de ácidos grasos que se ha de separar, pero con ello no se produce ninguna segregación de cristales, de modo que para la refrigeración de la solución de humectante no se necesita ningún refrigerador de raspado. Además, la transmisión de calor del líquido refrigerante, pasando por la solución de humectante, a la mezcla de ácidos grasos es mejor que en la refrigeración directa del líquido refrigerante a la mezcla de ácidos grasos, con lo cual se logran las ventajas mencionadas antes.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1.

- Este ejemplo describe la realización del procedimiento de este invento y de un procedimiento conocido comparable, a escala de laboratorio. Para refrigerar el ácido graso, o respectivamente para dispersarlo en la solución de humectante, se utilizó un recipiente cilíndrico de 20 cm de diámetro y 30 cm de altura, provisto de agita-
- 20.
- 25.



342186

5. dor. El agitador tenía forma de U y estaba montado centralmente en el fondo y la tapa del recipiente. Las aletas agitadoras verticales, deslizantes a ras de la pared cilíndrica, estaban provistas de tiras de plástico que al agitar pasaban raspando la pared del recipiente. Durante la realización de los ensayos que se describen, el recipiente permaneció sumergido en agua helada.

10. En cuatro ensayos paralelos se enfriaron cada vez 2000 g de ácido de grasa de sebo, destilado (índice de acidez = 206; índice de saponificación = 207; índice de yodo = 52,3; punto de solidificación = 4,5° C), hasta que cristalizó la fracción de ácido graso de punto de fusión más elevado que había que separar, o respectivamente una parte de ella. Luego, en el curso de 10 minutos, se

15. introdujeron por agitación 4000 g cada vez de solución acuosa de humectante que contenían 2 % en peso de $MgSO_4$ y 0,2 % en peso de decilsulfato sódico. Las temperaturas de las soluciones de humectante fueron, según las temperaturas de las mezclas de ácido graso combinadas con ellas,

20. de 0 a 5° C. En el ensayo 1 c, la cantidad indicada de solución de humectante contenía 10 % de su peso, o sea 400 g, de hielo desmenuzado; las concentraciones que se indican de sulfato de magnesio y decilsulfato sódico se refieren al estado anterior a la fusión del hielo.

25. En el ensayo comparativo 1 a, la mezcla de ácido graso en el refrigerador de raspado, sin adición de solución de humectante, se enfrió hasta la temperatura fi-

342186



nal y luego se mezcló con la solución de humectante puesta a la temperatura final.

5. En el ensayo 1 b, la temperatura de la dispersión para separar no se rebajó por adición de solución refrigerada de humectante hasta la temperatura final de +5° C, sino solamente hasta +19° C. Luego se prosiguió la refrigeración conjunta de la mezcla de ácido graso y de la solución de humectante por medio de refrigeración externa.
10. Los detalles acerca de la realización de los ensayos y los resultados de éstos figuran en la tabla que sigue a los Ejemplos. La tabla contiene, entre otros, datos sobre la cantidad de ácido graso segregado en el enfriamiento previo, en porcentaje del ácido graso de punto de fusión más elevado que se ha de separar en total, sobre el tiempo que necesitan las diversas etapas del procedimiento, sobre los índices de los productos obtenidos y sobre el aumento de la cantidad de paso que es posible procediendo según el invento, que permite un acrecentamiento hasta más del doble sobre lo factible por los procedimientos conocidos.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2.

25. Se utilizó como material de partida ácido graso de aceite de semilla de algodón, destilado (índice de acidez = 204; índice de saponificación = 206; índice de yodo = 96; punto de solidificación = 34° C). El ácido

342186



- graso, alimentado con una temperatura de 35° C, se elaboró en dos ensayos paralelos, de los que uno (Ejemplo 2 a) aplica el procedimiento conocido, mientras que el otro (Ejemplo 2 b) aplica el procedimiento de este invento. A
5. diferencia del método que se ha descrito en el Ejemplo 1, se empleó una cantidad algo menor (3000 g) de solución de humectante, que en cambio se añadió un poco más deprisa, de modo que el tiempo para introducir por agitación de la solución de humectante fué de 5 minutos.
10. Los resultados pueden verse en la tabla; es evidente que con el método de este invento existe la posibilidad de hacer pasar el material en doble cantidad por lo menos, sin que varíen en forma digna de nota las propiedades de los productos finales.
15. EJEMPLO 3.
- Este ejemplo describe el modo de operar en una instalación industrial. Para la refrigeración continua de la mezcla de ácidos grasos se utilizaron 5 refrigeradores de raspado conectados en serie, con un total de 20 m²
20. de superficie refrigeradora. Los dos primeros refrigeradores de raspado se enfriaron con agua de 20 a 25° C, y los tres últimos, con salmuera de +1 a -2° C. De los refrigeradores de raspado, la mezcla de ácidos grasos, entre viscosa y pastosa, pasó a la primera cámara de una
25. cuba de agitación que estaba dividida en cinco cámaras consecutivas por medio de tabiques agujereados. En estas



342186

5. cámaras se añadió la solución de humectante, o respectivamente el diluyente para la solución de humectante. El material saliente de la última cámara de la cuba de agitación se separó, en una centrifugadora de camisa entera, en ácido graso líquido, como capa más ligera, y dispersión de ácido graso sólido en solución de humectante, como capa más pesada.

10. En un primer ensayo para demostrar el método operatorio conocido se enfrió de 45° C a 5° C un ácido graso de sebo, destilado (índice de acidez = 206; índice de saponificación = 208; índice de yodo = 51,1; punto de solidificación = 41,0° C). La cantidad de paso máxima posible en estas condiciones fué para el ácido graso de 1050 kg/h; es decir, con un aumento de la cantidad de paso, el ácido graso no se habría enfriado ya a la temperatura final necesaria de +5° C. El ácido graso saliente se agitó íntimamente en la primera cámara de la cuba agitadora con 5 kg/h de una solución al 50 % de decilsulfato sódico y 400 litros/hora de una solución de $MgSO_4$ al 2 %, ambas a 5° C.

15. En cada una de las cámaras conectadas en serie se introdujeron por hora otros 400 litros de solución de $MgSO_4$ al 2 %, a 5° C. En consecuencia, para la dispersión de los 1050 kg/hora de mezcla de ácidos grasos se emplearon alrededor de 200 litros/hora de solución de humectante a 5° C.

20. La fracción líquida aparecida en la centrifugadora tenía un punto de enturbiamiento de 4° C, mientras que el índice de yodo de la fracción sólida era de 16,3.

25.



342 186

- En el segundo ensayo se modificó en el sentido del invento el método de trabajo que acaba de describirse. La cantidad de paso de ácido graso aumentó hasta 2000 kg/hora. Dado que la cantidad de paso de refrigerante y la temperatura de éste se mantuvieron inalteradas, el ácido graso saliente del último refrigerador de raspado tenía una temperatura de 19° C, con la cual afluyó el ácido graso a la primera cámara de la cuba agitadora. En esta cámara se agregaron 10 kg/hora de solución al 50 % de decilsulfato sódico y 800 litros/hora de solución al 2 % de $MgSO_4$, a 0° C. Las demás cámaras se cargaron con 800 litros/hora cada una de solución al 2 % de $MgSO_4$ a 0° C, de modo que los 2000 kg/hora de mezcla de ácidos grasos se dispersaron en unos 4000 litros/hora de solución de humectante. La dispersión salió de la cuba agitadora, que se enfriaba por fuera con salmuera a -2° C, con una temperatura de +5° C. Después de la separación en la centrífugadora de camisa entera y la segregación del ácido graso sólido de la solución de humectante, se presentó una oleína con un punto de enturbiamiento de +4° C y una estearina con un índice de yodo de 16,8. En consecuencia, las fracciones de ácido graso obtenidas tuvieron prácticamente las mismas características que las obtenidas por el procedimiento conocido; pero la cantidad de paso en la misma instalación resultó aumentada hasta aproximadamente el doble.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

342186

Condiciones de trabajo y resultados . en los ensayos
de los Ejemplos 1 y 2

Ejemplo No	Condiciones de trabajo					Características de las fracciones de ácido graso			Comparación: Estado de la técnica/Invento			
	Enfriamiento en el refrigerador de salida del ácido graso enfriado, en ° C	Duración del enfriamiento, en minutos	Duración de raspado	Preparación de la muestra	Temperatura de la muestra	Acido graso sólido	Acido graso líquido	Indice de yodo	Indice de yodo	Tiempo necesario para el procedimiento final de la dispersión	Tiempo necesario hasta el final de la dispersión, en minutos	Cantidad posible de paso con el mismo efecto separador, respecto al ensayo a = 100
5.												
10.	5	51	100	5	5	21,1	88	4-5	61	100	100	
	30	7	50	0	19+5*	22,5	88	4-5	32	52	191	
	20	16	72	0	5	22,0	89	4-5	26	43	235	
				10% en forma de hielo								
15.	15	22	81	0	5	20,8	89	4-5	32	52	191	
	5	41	100	5	5	32,4	128	4-5	46	100	100	
	20	16	58	10% en forma de hielo	5	33,1	128	4-5	21	46	220	

+ En el Ejemplo 1 b se ajustó, después de la mixturación del ácido graso y la solución de humectante (tiempo necesario: 10 minutos), una temperatura de + 19° C, la cual se rebajó luego (tiempo necesario: 15 minutos) a +5° C.

342186

Condiciones de trabajo y resultados . en 10
de los Ejemplos 1 y 2

Ejemplo Nº	Condiciones de trabajo Enfriamiento en el re- frigerador de raspado			Preparación de la disper- sión			Car- nes Acido graso sólido Índice de yodo	
	Tempera- tura de salida del ácido graso en- friado, en ° C	Dura- ción del enfria- miento, en mi- nutos	Canti- dad de ácido graso cris- taliza- do, en % del ensayo a	Tempe- ratura de la solu- ción de hu- mectan- te, en ° C	Tempe- ratura de la disper- sión, en ° C	Tiempo neces- ario, en minutos		
5.								
10.	1a	5	51	100	5	5	10	21,1
	b	30	7	50	0	19+5 ^x	10+15 ^x	22,5
	c	20	16	72	0 10% en forma de hielo	5	10	22,0
15.	d	15	22	81	0	5	10	20,8
	2a	5	41	100	5	5	5	32,4
	b	20	16	58	0 10% en forma de hielo	5	5	33,1

20. † En el Ejemplo 1 b se ajustó, después de la mixturación del ácido g (tiempo
tos), una temperatura de + 19° C, la cual se rebajó luego



= 14 342186

Resultados en los ensayos

1 y 2

Tiempo necesario, en minutos	Características de las fracciones de ácido graso			Comparación: Estado de la técnica/Invento		
	Acido graso sólido Indice de yodo	Acido graso líquido Indice de yodo	Punto de enturbiamiento, en ° C	Tiempo necesario para el procedimiento hasta el final de la dispersión en minutos	en % del ensayo <u>a</u>	Cantidad posible de paso con el mismo efecto separador, respecto al ensayo <u>a</u> = 100
10	21,1	88	4-5	61	100	100
10+15 ^x	22,5	88	4-5	32	52	191
10	22,0	89	4-5	26	43	235
10	20,8	89	4-5	32	52	191
5	32,4	128	4-5	46	100	100
5	33,1	128	4-5	21	46	220

Preparación del ácido graso y la solución de humectante (tiempo necesario: 10 minutos) ó luego (tiempo necesario: 15 minutos) a 45° C.



342186

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1.- Procedimiento para separar mezclas de materias grasas líquidas y sólidas, y particularmente de ácidos grasos líquidos y sólidos, en componentes de diverso punto de fusión, por transformación del material de partida, que se halla a temperatura superior a la temperatura de separación, en una dispersión, que tiene la temperatura de separación, de partículas de materias grasas sólidas y líquidas, separadas, en solución acuosa de humectante y separación de la dispersión de manera ya conocida, caracterizado en que el material de partida, en esencia completamente líquido, se enfría en primer término en ausencia prácticamente de agua hasta que ha cristalizado una parte de las porciones sólidas que en total se han de segregar y a continuación se enfría todavía el material previamente tratado, por combinación con solución de humectante cuya temperatura se halla por debajo de la
- 10.
- 15.
20. del material de partida.



342186

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la solución de humectante se incorpora al material de partida después que ha cristalizado del 30 al 85 % en peso, y preferentemente del 40 al 70 % en peso, de las materias grasas que en total se han de segregar.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por formarse la dispersión según las indicaciones de la patente alemana 970.292, con empleo de una solución de humectante cuya concentración en humectante es superior a la que debe hallarse en la dispersión que se ha de separar, y ajustarse la dispersión formada, por adición de agua o de solución diluída de humectante, a una concentración menor de humectante.

15. 4.- Procedimiento para separar mezclas de materias grasas líquidas y sólidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

22 JUN. 1967

p.a.

JAMÉ ISEBA
E. I.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ