

P-38.793

MP. 117/Sp

27 AGO 1934



30-233

Memoria descriptiva

27 AGO 1934

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad / ~~MEXICANOS~~ Británica

con domicilio en Oldbury, cerca de Birmingham, Warwickshire, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDOS GRASOS A PARTIR DE UNA PASTA JABONOSA CRUDA".-(Clase Internacional C11c)

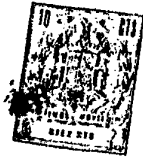


La presente invención se refiere a la purificación de aceites animales, vegetales y marinos y a la recuperación de ácidos grasos puros a partir de los mismos.

5 Tales aceites son ésteres glicéridos de ácidos grasos existentes en la naturaleza, pero durante los necesarios procesos extractivos se produce cierta descomposición, y el aceite crudo resultante contiene ácidos grasos libres disueltos en él. Estos se separan normalmente durante el refinado mezclando al aceite crudo con una solución acuosa de álcali para saponificar los ácidos grasos y producir una capa superior de aceite glicérido sustancialmente sustancialmente libre de ácido, y una capa inferior de pasta jabonosa acuosa. Después de la separación se lava la capa de aceite y, si es preciso, se decolora y se desodoriza antes de ser utilizada como aceite comestible. La -
10 capa de pasta jabonosa se trata generalmente por un proceso que implica la acidificación para recuperar los ácidos grasos libres.

15 En los procesos convencionales de este tipo, la separación de las capas de aceite y de pasta jabonosa es de larga duración e incompleta, debido en gran parte a que la pasta jabonosa forma una solución micelar en agua que solvata algo del aceite. Esto es doblemente desventajoso, tanto por la pérdida de aceite glicérido como también porque la capa de pasta jabonosa queda intensamente contaminada con aceite glicérido que no se puede eliminar fácilmente. Por esta razón, hasta ahora ha sido imposible recuperar en escala comercial ácidos grasos razonablemente puros a partir de tales pastas jabonosas por acidificación sin hidrolizar en alguna etapa del aceite residual, bien sea con exceso de álcali, o más usualmente, con vapor de
20 agua a presión.
25
30

25 AGO.



5 En la memoria descriptiva de la Patente del Reino Unido núm 1.002.974, los autores han descrito y reivindicado un método mejorado de refino del aceite ácido crudo que lleva consigo la adición de un hidrotropo tal como un aril o alcohol - aril sulfonato a la mezcla que se refina, a fin de que la capa acuosa se convierta en una solución hidrotrópica. En condiciones de operación - adecuadas, este método dará lugar a una separación muy eficiente de aceite a partir de la pasta jabonosa. De este modo se mejora el rendimiento en aceite glicérido y la pasta jabonosa queda suficientemente libre de contaminación para ser capaz de proporcionar ácido graso con una pureza aproximada del 96% por acidificación directa sin ningún tratamiento posterior, p.ej. con vapor de agua a presión. Para obtener ácidos grasos de mayor pureza se requiere todavía tal tratamiento.

15 Sin embargo, la separación mejorada que se obtiene por el método anterior no es enteramente ventajosa. La solución hidrotrópica tiende a solvatar cierto número de impurezas que, de lo contrario, permanecerían en el aceite. Algunos de estos materiales son antioxidantes que, en los aceites glicéridos, desempeñan la importante función de inhibir la generación de rancidez y de olores desagradables durante el almacenamiento, los cuales son consecuencia de una oxidación al aire de radicales libres. El aceite purificado por el proceso hidrotrópico mejorado puede, por tanto, tener propiedades de conservación inferiores que el aceite obtenido por un proceso convencional, a no ser que se añadan antioxidantes sintéticos; esto es particularmente cierto en los casos en que están presentes cantidades im-



portantes de aceites insaturados, por ejemplo en el caso de los aceites de pescado. Por otra parte, las impurezas adicionales solvatadas por el hidrotropo en la capa de pasta jabonosa tienden a contaminar los ácidos grasos recuperados por acidificación, contrarrestando así parcialmente las ventajas del proceso;

Se ha descubierto ahora un método de recuperación en estado puro de aceites glicéridos y ácidos grasos a partir de aceites glicéridos existentes en la naturaleza, que conserva el alto rendimiento en aceite y la simplicidad del proceso de recuperación de los ácidos grasos que son características ventajosas de la invención previa de los autores, al mismo tiempo que reduce o elimina las desventajas descritas. Ulteriores ventajas de la presente invención se presentarán a continuación.

Conforme a esto, la presente invención proporciona un proceso para el tratamiento de aceites animales vegetales o de pescado, en el que (1) el aceite se mezcla con una solución alcalina acuosa diluída para formar una capa de aceite comestible y una capa acuosa de pasta jabonosa; (2) se separan dichas capas y la capa de pasta jabonosa se mezcla con un hidrotropo; (3) se deja que la mezcla resultante hidrotropo/jabón se separe en una capa acuosa y una capa aceitosa; (4) se separa y se acidifica la capa acuosa, y (5) los ácidos grasos liberados se separan de la solución de hidrotropo.

El proceso arriba indicado de la invención es de aplicación general a los aceites que producen en la etapa (1) pastas jabonosas crudas que contienen cantidades pequeñas o grandes de aceite comestible ocluído. Es de em-



pleo especial en aquellos casos en que las pastas jabonosas crudas contienen de 30 a 45% en peso de aceite, y tales pastas jabonosas son típicas de las que se obtienen durante el refinado comercial de los aceites glicéridos animales, vegetales y/o de pescados.

El término hidrotropo se emplea aquí para designar un compuesto que, cuando se emplea en una solución acuosa de suficiente concentración, hace que sustancias polares orgánicas especificadas que normalmente son apenas solubles en agua lleguen a disolverse en la solución del hidrotropo. En el ejemplo presente, las sustancias polares orgánicas apenas solubles en agua son los jabones de ácidos grasos. Los hidrotropos no deben confundirse con los agentes tenso-activos, o emulsificantes, puesto que no rebajan la tensión superficial del agua en ninguna cuantía importante. Entre los compuestos adecuados para el uso que nos ocupa pueden citarse la urea, los ácidos carboxílicos alifáticos, los ácidos carboxílicos y sulfónicos aromáticos mono-y polinucleares, y los ácidos sulfónicos alifáticos. Son hidrotropos preferidos para el presente uso las sales de metales alcalinos y de amonio de los ácidos benceno - y alcoholbenceno-sulfónicos, en las que cada uno de los grupos alcohol que pueden estar presentes no contiene más de 4 átomos de carbono, por ejemplo, las sales de sodio, potasio o amonio de los ácidos benceno-, tolueno-cumeno- ó xileno-sulfónicos. Sales de sulfonato preferidas para el uso presente son los xileno-sulfonatos de sodio vendidos por los solicitantes con la Marca Comercial Registrada ETTESOL. Sin embargo, cuando el aceite obtenido como sub-producto que se recupera de la pasta jabonosa ha



de utilizarse en la preparación de sustancias alimenticias, es preferible utilizar sulfonatos exentos de sulfona como hidrotropo en el proceso de la invención, especialmente los xileno-sulfonatos de sodio vendidos por los Solicitantes con la Marca Comercial Registrada HALVOPON. Los sulfonatos exentos de sulfona pueden prepararse de modos conocidos, por ejemplo preparando un ácido sulfónico crudo por sulfonación de un hidrocarburo alcohólico con trióxido de azufre, enfriando bruscamente la mezcla de reacción, neutralizándola con una base y lavando a continuación la sal de sulfonato cruda con el hidrocarburo del que procede.

La cantidad de hidrotropo utilizada para tratar la pasata jabonosa cruda dependerá de la cantidad de ácido graso presente, como jabón, en ella. Es preferible utilizar de 1 a 3% en peso del hidrotropo por unidad de índice de acidez de la pasta jabonosa, calculado sobre el contenido en ácidos grasos de los jabones. El hidrotropo puede utilizarse en forma de una solución acuosa que contenga al menos 30%, y preferiblemente al menos 40% en peso del mismo. La actividad hidrotrópica de los hidrotropos se demuestra sólo en soluciones acuosas concentradas, esto es, usualmente en aquéllas que tienen como mínimo una concentración del 30%. Por esta razón, como la pasta jabonosa cruda contiene agua, este agua debe tenerse en cuenta al determinar la concentración mínima de hidrotropo que se requiere, y algunas veces puede no ser deseable cantidad alguna adicional, o sólo una pequeña cantidad. La proporción de hidrotropo a agua en la solución hidrotropo/pasta jabonosa puede convenientemente estar comprendida en el intervalo de 40 a 60% en peso.



En relación con esto, puede observarse que una
ventaja de la presente invención sobre la mejora anterior
debida a los propios Solicitantes consiste en que no se
añade ningún volumen adicional de material a la etapa de
5 refino alcalino, la cual, debido a la naturaleza del pro-
ceso principal de refino tiende a ser limitada en lo que
se refiere a capacidad. Las instalaciones que trabajan con-
forme al nuevo proceso presente difieren de las instala-
ciones convencionales solamente en las etapas de trata-
10 miento de la pasta jabonosa, en las cuales hay usualmente
suficiente capacidad disponible. La conversión de las -
plantas existentes para trabajar conforme a este proceso
será generalmente, por tanto, una cuestión sencilla, sin
necesidad de paradas costosas ni de la sustitución del -
15 equipo existente por unidades mayores, cosa que sería nece-
saria frecuentemente en caso de adoptar el proceso de la
Memoria descriptiva del Reino Unido núm. 1.002.974.

La invención implica la mezcla del hidrotropo
con la pasta jabonosa cruda. Como, a temperaturas relati-
20 vamente bajas, la pasta jabonosa cruda puede ser excesi-
vamente viscosa y difícil de manipular, se prefiere mez-
clar el hidrotropo y la pasta jabonosa cruda puede ser
excesivamente viscosa y difícil de manipular, se prefiere
mezclar el hidrtropo y la pasta jabonosa cruda a una tem-
25 peratura comprendida entre 50 y 90°C, dependiendo de la
viscosidad de la pasta jabonosa. Es preferible agitar la
pasta jabonosa durante la adición de la misma del hidro-
tropo. Se observará, por supuesto, que si bien es prefe-
rible añadir el hidrotropo a la pasta jabonosa, puede se-
30 guirse también el orden inverso de adición. Una vez que



se ha llegado a homogeneizar la fracción acuosa de la mezcla, se deja que se separe ésta en una capa aceitosa neutra superior y una solución inferior jabón/hidrotropo.

5 El aceite puede recuperarse por técnicas convencionales y, si se desea un producto más puro, puede tratarse nuevamente con álcali y/o hidrotropo y lavarse con agua.

Las proporciones de ácido graso de la solución de jabón que contiene el hidrotropo puede recuperarse por acidificación de la solución con un ácido mineral, tal

10 como el ácido sulfúrico, para dar un valor de pH comprendido preferiblemente entre 4 y 5. En muchos casos los ácidos grasos, especialmente si son de polaridad comparativamente baja, se segregarán entonces para formar una capa superior que puede separarse de la capa acuosa. Esta separación se efectua normalmente a una temperatura superior

15 al punto de fusión de los ácidos grasos, por lo que éstos pueden decantarse o separarse de modo análogo. Si la separación de los ácidos grasos no se produce, o no es satisfactoria puede tener que diluirse en la solución del hidrotropo a fin de que se pierdan las propiedades hidrotrópicas

20 y los ácidos grasos se separen de la solución. Puede requerirse particularmente la dilución si los ácidos son de polaridad comparativamente alta, pero usualmente la concentración del ácido añadido para la acidificación se optimiza para evitar esto. Tampoco es esencial una separación completa de los ácidos grasos, porque normalmente la solución del hidrotropo se reciclará para su reutilización, para lo cual puede tener que concentrarse si ha tenido lugar dilución,

25 por lo que la eficiencia de separación debe balancearse contra el coste de la dilución y de la concentración subsiguiente. Por otra parte, la solución reciclada está saturada

30



29

5 con ácido graso en el momento de la separación del ex-
 ce-
 so de ácido, por lo que no hay pérdida alguna eventual de
 ácido graso cuando se sigue la técnica de reciclado. Las
 concentraciones óptimas con cualquier mezcla particular
 de ácidos grasos determinan fácilmente por experimentos,
 sencillos. Se encuentra que los ácidos grasos resultantes
 se hallan en un alto estado de pureza.

10 Como se ha indicado arriba, la solución de hi-
 drotropo de la que se han separado los ácidos grasos li-
 berados se recicla para su reutilización, preferiblemente.
 Será preciso eliminar los cationes alcalinos o alcalino-tè-
 rreos presentes en ella, ya que de lo contrario su concen-
 tración aumentará continuamente. En el caso de que, como
 es preferible se utilice ácido sulfúrico para la acidifi-
 15 cación de la mezcla jabón/hidrotropo, el enfriamiento de
 la solución caliente de hidrotropo de la que se han sepa-
 rado los ácidos grasos liberados, si es preciso o si se
 desea después de concentración, da por resultado la preci-
 pitación de los cationes como sales de sulfato. Por ejemplo
 20 el sulfato sódico decahidrato posee una baja solubilidad
 en soluciones concentradas de los benceno- y alcoholbenceno-
 sulfonatos utilizados preferiblemente como hidrotropos, y
 cristaliza fácilmente cuando se enfrían tales soluciones
 que contienen sulfato sódico. Después de la filtración de
 25 la solución de hidrotropo puede recircularse para su reuti-
 lización, si es preciso o si se desea, después de ulterior
 concentración. La presencia de pequeñas cantidades de sulfa-
 to sódico no afecta al proceso de la invención. Por supues-
 to, la solución de hidrotropo puede utilizarse también para
 30 tratar un aceite neutralizado crudo de acuerdo con el proce-



29 AGO

so de la anterior invención de los Solicitantes.

Con el tiempo, puede producirse una acumulación indeseable de otras impurezas en la solución de hidrotro-
po que se recicla, por ejemplo glicerina presente como tal
5 en el aceite ácido crudo original, tal que la operación
del proceso de la invención se vea adversamente afectada.
Cuando ocurre ésto, la solución puede desecharse o puede
hacerse pasar a través de una columna de inclusión iónica
a fin de separar la glicerina, después de lo cual ya puede
10 recircularse la solución de hidrotropo purificada.

El proceso presente resultará particularmente recomendable por sí mismo para los refinadores de aceite por el hecho de que la cantidad principal del aceite se refina de la manera convencional sin adición de un producto
15 químico extraño a una sustancia destinada al consumo humano como ocurría en el caso de la anterior invención de los Solicitantes. En aquél caso, la cantidad de hidrotropo residual que quedaba en el producto destinado a la alimentación era despreciable, pero sin embargo este aspecto, teniendo
20 en cuenta el tradicionalismo de la industria del refino de los aceites destinados a la alimentación, puede actuar como disuasivo en ciertos casos respecto a la adopción de la anterior invención. En el presente proceso, sólo una pequeña proporción del aceite que constituye el producto final, a
25 saber, la recuperada de la capa de pasta jabonosa, ha estado en contacto con el hidrotropo, y dicha cantidad puede utilizarse como aceite no destinado a la alimentación sin que ello signifique ninguna pérdida financiera importante.

La invención proporciona, así pues, un procedimiento
30 conveniente y barato para la recuperación de ácidos grasos



a partir de pastas jabonosas que mantienen al mismo tiempo un alto rendimiento global de aceite glicérido y no perjudica a la calidad del producto constituido por el aceite destinado a la alimentación.

5 A continuación se ilustrará la invención por los siguientes ejemplos. En éstos, todas las partes se dan en peso, y los términos índice de acidez, índice de saponificación e índice de jabón se expresan, todos ellos, en unidades de mg.KOH por gramo.

10 El término "factor de refino" se utiliza para designar la relación del peso de ácido producido al peso de ácido graso que estaba originalmente presente en la pasta jabonosa.

15 EJEMPLO 1

Una pasta jabonosa (1000 partes), que se había obtenido por el refino con álcali de un aceite de semilla de palma y contenía ácidos grasos de semilla de palma en forma de jabón de sodio (187 partes) y aceite de semilla de palma (132 partes), se calentó a 90°C con agitación suave. A dicha pasta jabonosa caliente se añadió una solución acuosa de un xileno-sulfonato sódico exento de sulfona (1880 partes, con una concentración del 42,0%). Esto fué suficiente para dar una concentración global de xileno sulfonato sódico del 31% teniendo en cuenta el agua contenida en la pasta jabonosa cruda. Se aumentó la velocidad de agitación y se mantuvo la mezcla a 90°C durante 5 minutos transcurrido cuyo tiempo se consideró que la disolución del jabón había sido prácticamente completa. Se dejó entonces reposar la mezcla durante 30 minutos, al cabo de cuyo

20
25
30



tiempo se había separado en una capa aceitosa superior y una capa acuosa inferior jabón/hidrotropo. Se vació la capa acuosa inferior y se lavó entonces la capa de aceite tres veces con agua(100 partes alícuotas), añadiéndose las aguas de los lavados a la capa acuosa. El aceite lavado se secó a 80-90°C bajo vacío, y se analizó respecto a índice de acidez y contenido de jabón.

A continuación, las capas acuosas combinadas se acidificarón con ácido sulfúrico (50% H₂SO₄) ajustando a un valor de pH de 5,0 para liberar los ácidos grasos de sus jabones de sodio. Así se separaron los ácidos grasos de la solución acuosa caliente del hidrotropo. Los resultados analíticos correspondientes a los productos aceite y ácido graso se presentan en la Tabla I, en la que se puede ver que ambos productos se obtuvieron en un estado prácticamente puro.

TABLA I

	Rendimientos	Indice de acidez	Indice de Saponificación	Indice de Jabón	Factor Refino
Aceite - Neutro	partes 126	0,087	-	0,22	1,03
Acidos grasos	partes 193	234	239	-	

EJEMPLO 2



Se repitió el proceso del ejemplo 1 con una pasta jabonosa que contenía jabones sódicos de ácido graso de - semilla de palma (192) partes y aceite de semilla de - palma (114)(partes) empleando un xileno-sulfonato sódico, que contenía sulfona, en cantidad suficiente (1920 partes xileno-sulfonato sódico al 42% para proporcionar una concentración global de 30,9% de xileno-sulfonato sódico en el agua de la mezcla pasta jabonosa/hidrotropo. Los resultados se expresan en la tabla 2.

TABLA II

	Rendimiento	Indice de acidez	Indice de Saponificación	Indice de Jabón	Factor de Refino
Aceite Neutro	Partes 109,3	0,35	-	0,5	1,023
Acidos Grasos	196,7 Partes	237	239	-	

EJEMPLO 3

Se repitió el proceso del ejemplo 1 con una pasta jabonosa que contenía ácidos grasos de cacahuete (312 partes) y aceite de cacahuete (226 partes) empleando un xileno-Sulfonato sódico exento de sulfona en cantidad suficiente - (3100 partes, xileno-sulfonato sódico al 40%) para proporcionar una concentración global de 35,2% de xileno-sulfonato sódico en el agua de la mezcla pasta jabonosa/hidrotropo.



Los resultados se expresan en la tabla 3.

TABLA 3

	Rendimiento	Indice de Acidos	Indice de Saponificación	Indice de Jabón	Factor refino
5	Aceite Neutro	284	0,16	-	0,24
					1,13
10	Acidos grasos	354	205	232	-

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 21 de Junio de 1.967 bajo el nº 28.749/67 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la recuperación de ácidos grasos a partir de una pasta jabonosa cruda, en el que: (1) la pasta jabonosa se mezcla con un hidrotropo; (2) se deja que la mezcla resultante hidrotropo/jabón se separe en una capa acuosa y una capa aceitosa; (3) se separa y -- acidifica la capa acuosa y (4) los ácidos grasos liberados se separan de la solución de hidrotropo.

30 2.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la pasta jabonosa cruda se obtiene por el refino alcalino de un aceite glicérido.



3.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el hidrotopo es una sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un ácido alcohol-aril-sulfónico en el que cada grupo alcohol no contiene más de ocho átomos de carbono.

4.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 3, en el que el hidrotopo es una sal de metal alcalino del ácido xileno-ótolueno-sulfónico.

5.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrotopo utilizado contiene sulfonas u otros contaminantes y el aceite separado de la solución acuosa pasta/jabonosa/hidrotopo se utiliza como aceite no-comestible.

6.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de hidrotopo utilizada es de 1 a 3% en peso de hidrotopo por unidad de índice de acidez de la pasta jabonosa, calculado sobre el contenido de ácidos grasos de los jabones.

7.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción de hidrotopo a agua en la solución hidrotopo/pasta jabonosa está comprendida en el intervalo del 40 al 60% en peso.

8.- Un procedimiento para la recuperación de ácidos grasos a partir de una pasta jabonosa cruda.



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

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

5

Madrid,

23 MAR 1969

P.A.

[Handwritten signature]
Ministerio de Hacienda
P. A.

MTI/.

5.8.69