



356970

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 1054

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la purificación de grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: VEB FARBENFABRIK WOLFEN, entidad alemana, residente en Volfen Kreis, Bitterfeld, Alemania.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

La invención se refiere a un procedimiento para la separación de ácidos grasos libres, agua, muñagos, fosfatidos, colorantes, así como colorantes y sazonantes contenidos en los aceites o grasas vegetales, animales y de animales marinos, así como en grasas

5.



o ésteres o bien mezclas de ésteres sintéticos sin o con solamente reducidas pérdidas en glicéridos o bien otros ésteres.

- Para evitar las pérdidas en aceites y grasas neutras que se presentan en la desacidificación alcalina de aceites y grasas por la saponificación parasitaria y arrastre mecánico, ya se conoce desde hace varios decenios la posibilidad de separar los ácidos grasos libres, por ejemplo de un aceite, con vapor de agua recalentado según el principio de la destilación por arrastre con vapor, de ésta manera, lograr también tanto un decoloramiento como una desodorificación. Esta separación destilativa exige un tratamiento del aceite de varias horas de duración a temperaturas de unos 200 hasta 250°C con un vacío de 1 hasta 5 Torr e implica un sistema de aparatos costosos ya que los materiales deben ser resistentes a los efectos corrosivos de los ácidos grasos y sus vapores a elevadas temperaturas. En todos los procedimientos destilativos es de especial importancia una purificación previa del aceite en bruto ya que al trabajar sin una desmucilaginación y decoloración previa se forman productos que por las variaciones térmicas de las sustancias acompañantes decoloran el aceite y le empeoran tanto en sabor como olor de manera que se dificulta su blanqueo y desodorificación con los métodos tradicionales.
5.
10.
15.
20.
25.

- Las ventajas de los procedimientos de desacidificación destilativos modernos en comparación con los alcalinos consisten en la disminución de la pérdida en aceite neutro y en la obtención directa de los
- 30.



ácidos grasos en forma concentrada y purificada.

Mientras que la desacidificación de los aceites y grasas, cuyo contenido en ácidos grasos libres se encuentra por encima del 8% mediante tratamiento alcalino, presente dificultades se pueden desacidificar en forma económica con ayuda del procedimiento de destilación los aceites y grasas con contenidos en ácidos grasos libres hasta un 25 %.

Sin embargo en el procedimiento destilativo se efectúa la desacidificación solo económicamente hasta un contenido residual de 0,5 % en ácidos grasos libres. La economía de una instalación de refinación se evalúa entre otras cosas por el factor del ácido graso, es decir, por el número que indica en que proporción se encuentra la obtención de ácido graso real con relación al contenido en ácido graso libre analíticamente determinado en el aceite investigado. En la tabla dada a continuación se comparan los rendimientos de la desacidificación alcalina del aceite de oliva en comparación con el procedimiento destilativo.

	% de ácidos graso libre del aceite de oliva	% del rendimiento en aceite neutral	
		Tratamiento alcali no	Tratamiento desti lativo
25.	2,5	93	96
	5	88	92
	10	78	86
	20	58	75
30.	25	38	63



Como se aprecia en la tabla ambos procedimientos implican pérdidas en aceite neutro que resultan cada vez mayores cuanto más elevado es el contenido original en ácido grasos libres. Además se necesitan otros procesos de trabajo para la separación de los otros materiales existentes en las grasas y los aceites, tales como los mucílagos, fosfátidos, colorantes, odorantes y aromatizantes, etc.

5.

El objeto de la invención era por lo tanto desarrollar un procedimiento que excluya las desventajas arriba descritas y permita una gran aproximación al factor de ácido graso 1, es decir, la separación de los ácidos grasos libres de los aceites y grasas vegetales, animales y animales marinos así como de grasas sintéticas, ésteres o mezclas de ésteres sin pérdidas dignas de mención en aceite o bien grasa neutra o éster. El cometido consistía en lograr esto mediante agentes de adsorción adecuados.

15.

Se ha descubierto ahora que las grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres se pueden liberar de los ácidos grasos libres, agua, mucílagos, fosfátidos, colorantes, odorantes o sazonzantes existentes como impurezas, si las grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres, con las impurezas mencionadas, en estado líquido o disueltos en disolventes se reúnen a temperaturas entre + 5° y 300°C, preferentemente entre 30° y 150°C con aluminosilicatos metálicos cristalinos que muestran una estructura zeolítica con poros de tamaño homogéneo, en cuyos aluminosilicatos son adsorbidas las impurezas. Los aluminosilicatos metálicos

20.

25.

30.



6 AGO. 1965

- 5 -

- crystalinos de ésta clase son en sí conocidos y se denominan "tamices moleculares" o "tamices molares". Se trata esencialmente de las formas dihidratadas de los silicatos naturales o sintéticos del grupo de las zeolitas. La estructura cristalina contiene un gran número de pequeñas cavidades o huecos que están conectados entre sí a través de canales o poros más pequeños. Los huecos y los poros tienen, según el tipo, un tamaño unitario determinado. Tales aluminosilicatos metálicos zeolíticos son, por ejemplo, la cabasita, analcita, faujusita, zeolita A, X, Y, T, L, S, la mordenita y otros. Se pueden emplear en el procedimiento según la presente invención los representantes de todos los grupos siempre que el diámetro de poros ascienda como mínimo a 3 y como máximo a 15 unidades Angström. Bajo condiciones, por lo demás iguales, se logran resultados especialmente buenos con aquellas zeolitas que tienen diámetros de poros de 8 y 9 unidades Angström, es decir, con los tamices moleculares de la serie X ó Y. Preferentemente son adecuados aquellos aluminosilicatos que contienen cationes mono o polivalentes del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos tierras raras, amonio, plata, cinc, cadmio, níquel, cobalto, cobre hierro, manganeso o mezclas de los mismos.

- En el procedimiento según la invención se efectúa la separación de las impurezas de los aceites, grasas, ésteres o mezclas de ésteres a una temperatura entre $+5^{\circ}$ y 300°C , preferentemente entre 30° y 150°C . La temperatura a emplear depende, entre otros también



si el aceite o la grasa se emplea libre de disolventes o disuelto en disolventes- generalmente denominado como "Miscella". Aquí puede ascender la cantidad del disolvente hasta un 95% de la Miscella. Como disolventes se pueden emplear los disolventes de grasas usuales tales como, por ejemplo, los hidrocarburos, alcoholes, tetracloruro de carbono, éter, tricloroetileno, etc.

5. Por lo demás se pueden purificar según el procedimiento de la presente invención tanto los aceites y grasas vegetales, animales - inclusive los de los animales marinos como también los aceites y grasas sintéticas, o bien también los ésteres o mezclas de ésteres.

10. La separación de todas las impurezas se puede realizar en un solo proceso de trabajo con un tipo de aluminosilicato, pero también existe la posibilidad de obtener separadas entre sí las distintas impurezas mediante el empleo de distintos tipos de aluminosilicatos en distintas columnas de adsorción. Esto se realiza especialmente cuando éstos productos se quieren obtener como productos secundarios. Por lo general se emplean dos o más columnas de adsorción con aluminosilicatos fijamente dispuestos, también es posible el empleo por cargas de los aluminosilicatos según el procedimiento de agitación con ulteriores filtración.

15. Una ventaja decisiva del procedimiento según la presente invención consiste en que simultáneamente con la adsorción de los ácidos grasos libres del aceite o de la grasa o bien de la mezcla del éster, se efectúa una decoloración (blanqueo: eliminación de los

20.

25.

30.



5. colorantes tales como de la clorofila, carotina, carotinoïdes, xantofila y otros) así como la eliminación de los odorantes y sazonantes (desodoración - eliminación de los materiales orgánicos volátiles tales como los hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres volátiles, esencia de mostaza alílica, entre otras sustancias sulfuradas) el agua, de los mucílagos y de los fosfatidos de los productos de partida.

10. Por lo demás se puede emplear el procedimiento también solo parcialmente y eliminar una o algunas otras impurezas por el procedimiento según la presente invención.

15. Es natural que un agente de adsorción quede agotado después de la recepción de una cantidad determinada de adsorbato. En éste caso se puede regenerar en forma relativamente sencilla el aluminosilicato metálico cristalino. Esta desorción se efectúa mediante desplazamiento de los ácidos grasos, colorantes, odorantes y sazonantes, etc. adsorbidos mediante lavado en uno o varios disolventes o bien en mezclas de distintos disolventes, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol, éter, butanol, hexano , heptano, bencina, tolueno, y otros.

20. Del agente de desorción se pueden entonces recuperar en caso dado los materiales adsorbidos, Después del proceso de desorción se liberan los aluminosilicatos, en caso dado en vacío, de los restos del agente de desorción, antes de emplearse de nuevo para el proceso de adsorción. En caso necesario se puede realizar la eliminación del agente de desorción también por oxidación

25. térmica a temperaturas superiores a 250°C. Después de muc-

30.



Los ensayos se ha podido determinar que después de, por ejemplo, 100 ciclos de adsorción - desorción, en forma de ensayos, no disminuyó la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos cristalinos empleados.

5. Los siguientes ejemplos explican con más detalle el procedimiento sin por ello limitarle.

Ejemplo 1

10. Una columna de adsorción se cargó con 110 g de tamiz molecular activado Na X y desde abajo hacia arriba con éster butílico de la longitud de cadena $C_{10} - C_{26}$. El índice de acidez del producto empleado ascendía a 5. Con un tiempo de estancia del volumen referido al volumen en vacío de la columna, de 85 minutos se logró hasta capacidades de recepción de un 6%, una desacidificación completa. Una regeneración completa del lecho del tamiz molecular se logró enjuagando varias veces con butanol y ulterior aspiración bajo vacío. Después de 15. 100 ciclos no se podía observar empeoramiento de la capacidad de recepción.

20. Ejemplo 2

25. Una columna de adsorción cargada con 150 g de tamiz molecular activado KNaX, se cargó con aceite de colza en bruto, contenido en agua 0,1 %, contenido en fósforo $150 \mu\text{g/g}$, aceite, temperatura 65°C , de manera que se ajustase un tiempo de estancia del volumen, referido al volumen en vacío de la columna, de 120 minutos. Hasta un grado de carga de 6,5 % se presentó una desacidificación completa bajo distintos contenidos en ácido iniciales, además una eliminación completa del agua y reducción del contenido en fósforo a valores $< 20 \mu\text{g/g}$
- 30.



- aceite. El color del aceite de 90 a <10 unidades de índice de yodo (medido según el método "Visomat"). La regeneración se efectuó enjuagando varias veces el lecho del tamiz molar con metanol y eliminación del metanol residual bajo vacío. Después de 100 ciclos no se observó ningún empeoramiento de la capacidad receptora.

Ejemplo 3

10. Una columna de adsorción cargada con 120 g de tamiz molecular activado Ca A, se cargó con aceite de colza en bruto, temperatura 250^oC, de manera que se presentase un tiempo de estancia del volumen en la columna de 60 minutos. Hasta un grado de carga de 5,9 % se presentó una desacidificación completa con índices
15. de ácidos de partida entre 1,5 y 7. La regeneración del lecho del tamiz molar se efectuó enjuagando varias veces con n-hexano y eliminando los últimos restos del agente de desorción bajo vacío. No se pudo apreciar un empeoramiento de la capacidad de adsorción después
20. de 100 ciclos .

Ejemplo 4

25. Una columna de adsorción cargada con 200 g de tamiz molecular activado Ca Y, se cargó con aceite de girasol en bruto, temperatura 100^oC, de manera que se ajustase un tiempo de estancia del volumen en la columna de 140 minutos. Hasta un grado de carga de 6,3 % se presentó una reducción del índice de acidez de partida de 6,5 a menos de 0,1. El color del aceite se redujo a 65 a <10 unidades de índice de yodo. El aceite
30. así tratado tenía un sabor y olor casi neutro, es decir



- que estaba libre de odorantes y sazonzantes. La regeneración del lecho de tamiz molecular se efectuó enjuagando varias veces con n-heptano y aspirando bajo vacío. Después de 100 ciclos no se observó ningún empeoramiento de la capacidad de recepción.
- 5.

Ejemplo 5

- Una columna de adsorción cargada con 180 g de tamiz molecular activado del tipo mordenita, se cargó con aceite colza en bruto, temperatura 90°C, de manera que se ajustó un tiempo de estancia del volumen en la columna de 150 minutos. Hasta un grado de carga de 6 % se presentó una desacidificación completa con contenidos en ácidos de partida diferentes. La regeneración se efectuó enjuagando varias veces el lecho de tamiz molar con bencina y tratamiento en vacío. Un cambio de 100 veces el ciclo no dió por resultado un empeoramiento de la capacidad de recepción.
- 10.
- 15.

Ejemplo 6

- Una columna de adsorción cargada con 40 g de tamiz molecular activado Na X se cargó con aceite de colza-miscella (concentración : 20% en peso de aceite en bencina) temperatura 50°C, de manera que se ajustó un tiempo de estancia del volumen en la columna de 35 minutos. Hasta un grado de carga del 6,5 % se presentó una desacidificación hasta índices de acidez inferiores a 0,1 con contenidos en ácidos iniciales de 0,5 hasta 0,7. La regeneración se efectuó enjuagando varias veces el lecho de tamiz molar con bencina y n-butanol y ulterior tratamiento en vacío. El color del aceite en la miscela se reduja de 60 a <15 unidades de índice de yodo. Un cambio de 100 veces el ciclo
- 20.
- 25.
- 30.



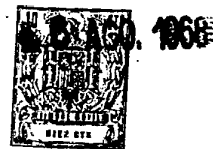
no dió ningún empeoramiento de la capacidad de recepción.

Ejemplo 7

- Una columna de adsorción cargada con 150 g de tamiz molecular activado KNaX se cargó con manteca de cerdo en bruto, temperatura 100°C, de manera que se presentara un tiempo de estancia por volumen, referido al volumen en vacío de la columna de 110 minutos. Hasta un grado de carga de 6,3 % se presentó una desacidificación completa con contenidos en ácido de partida distintos. La regeneración se efectuó enjuagando varias veces el lecho del tamiz molar con bencina y eliminación del agente de desorción restante bajo vacío. Un cambio de 100 veces el ciclo no dió un empeoramiento en la capacidad de recepción
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 8

- Una columna de adsorción cargada con 90 g de tamiz molecular activado del tipo mordenita se cargó con aceite de ballena en bruto, temperatura 95°C de manera que se ajustó un tiempo de estancia del volumen en la columna de 130 minutos. Hasta un grado de carga de un 6,0 % se presentó una desacidificación completa con contenidos en ácido de partida diferentes. El olor a aceite de hígado de bacalao que acompaña al aceite de ballena en bruto había desaparecido totalmente. La regeneración se efectuó enjuagando varias veces el lecho del tamiz molar con tolueno. Aplicando un vacío se retiró el tolueno restante. Un cambio de 100 veces el ciclo no dió empeoramiento de la capacidad de recepción.
- 20.
- 25.
- 30.

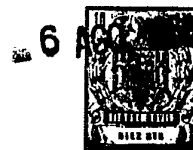


Ejemplo 9

- Una columna de adsorción cargada con 120 g de tamiz molecular activado CaX se cargó con aceite de girasol hidratado en bruto, punto de fusión ascendente 37°C, temperatura 90°C, de manera que se obtuvo un tiempo de estancia por volumen en la columna de 100 minutos. Hasta un grado de carga del 5,8% se presentó una desacidificación completa con índices de ácidos de partida de 0,3 hasta 1,2. La regeneración se efectuó enjuagando dos veces el lecho de tamiz molar con isopropanol y ulterior tratamiento en vacío. Un cambio de 100 veces el ciclo no dió ningún empeoramiento de la capacidad de recepción.

N O T A

15. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE GRASAS, ACEITES, ESTERES O MEZCLAS DE ESTERES", caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para la purificación de grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres, caracterizado porque las grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres, que como impurezas contienen ácidos grasos libres, agua, mucílagos, fosfatidos, colorantes y/o
30. odorantes o sazonzantes, en estado líquido disueltos en



- disolventes, se reúnen a temperaturas entre $+5^{\circ}$ y $+300^{\circ}\text{C}$, preferentemente a 30° hasta 150°C , con aluminosilicatos metálicos cristalinos que tienen una estructura zeolítica con poros de tamaño homogéneo de diámetros comprendidos entre 3 y 15 Angström, en cuyos aluminosilicatos se adsorben las impurezas.
- 5.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aluminosilicatos metálicos cristalinos que contienen cationes mono y polivalentes, tales como metales alcalinos, metales alcalino
10. térreos, tierras raras, amonio, plata, cadmio, cinc, níquel, cobre, hierro, cobalto o manganeso o mezclas de los mismos.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizados porque en un proceso de trabajo
15. y con un aluminosilicato metálico cristalino, se adsorben simultáneamente de las grasas, aceites, ésteres y mezclas de ésteres, los ácidos grasos libres, agua mucílagos, fosfatidos, colorantes y odorantes y sazonantes.
20. tes.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque la adsorción de los ácidos grasos libres, agua, mucílagos, fosfatidos, colorantes
25. y odorantes y sazonantes contenidos como impurezas en las grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres, se efectúa individualmente o en grupos a través de varios aluminosilicatos metálicos cristalinos.
- 5.- Procedimiento según las reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque la eliminación de una
30. o varias impurezas de las grasas, aceites, ésteres o



356970

mezclas de ésteres, se efectúa mediante otros procedimientos ya conocidos y solo la eliminación de una o algunas pocas impurezas se efectúa según el procedimiento de las reivindicaciones anteriores.

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aluminosilicatos metálicos cristalinos, después de agotarse el efecto de adsorción, se regeneran mediante tratamiento con un agente de desorción líquido y un agente de enjuagado, tal como por ejemplo metanol, etanol, propanol, hexano, butanol, bencina, éter, tolueno o mezclas de los mismos y, en caso dado, mediante ulterior aspiración bajo vacío y, en caso necesario por oxidación térmica a temperaturas superiores a 250°C, pudiéndose recuperar los agentes adsorbidos para su ulterior empleo del agente de desplazamiento.
- 10.
- 15.

7.- Procedimiento para la purificación de grasas, aceites, ésteres o mezclas de ésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

6 AGO. 1968

VEB FARBENFABRIK WOLFEN.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

POOR
QUALITY