



COFC

PATENTE DE INVENCION

Ref: ES 4602.

428247

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la purificación de mezclas de ácidos grasos ó de sus ésteres.

=====

*Solicitante:*

HENKEL & CIE GMBH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthuse, República Federal Alemana.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para purificar mezclas de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos, de las partes más altamente insaturadas, especialmente para la obtención

5 de ácido oléico pobre en ácido linólico.



5 Para la separación de ácidos grasos, o bien de ésteres de ácidos grasos, una o varias veces insaturados, ya se conocen distintos procedimientos. Así, el ácido oléico industrial se puede liberar, por cristalización a baja temperatura en acetona o metanol, a  $-60^{\circ}\text{C}$ , de los ácidos grasos más altamente insaturados, especialmente del ácido linólico. También mediante el empleo de la reacción de inclusión de úrea se puede lograr una separación. Aquí, las mezclas de ácidos grasos a elaborar se emplean en forma de sus ésteres de metilo. Estos métodos de separación son, sin embargo, relativamente costosos.

10 Por otra parte, es conocido el eliminar por polimerización, en las mezclas de ácidos grasos, que sirven como productos de partida para la obtención de oleina, las partes varias veces insaturadas que empeoran el ensayo según Mackey de la oleina. Las reacciones de polimerización para fines de purificación se pueden realizar, sin embargo, solo en forma puramente térmica, es decir, bajo ausencia de los catalizadores generalmente empleados para esto, ya que tales catalizadores, tales como ácidos Lewis o arcillas ácidas, al mismo tiempo son catalizadores de deshidrogenación y, por un mecanismo hasta ahora sin explicar totalmente, también hacen participar en la reacción de polimerización a los ácidos grasos, simplemente insaturados. Una polimerización puramente térmica, que haría posible una amplia eliminación de las partes más altamente insaturadas, se ha de realizar sin embargo a temperaturas alrededor y por encima de  $300^{\circ}\text{C}$  y, en caso dado, además bajo presión; tales condiciones de reacción extremas conducen, sin embargo, a reacciones secundarias, especialmente a descarboxilaciones.



5

Se ha descubierto que las desventajas mencionadas en la purificación de las mezclas de ácidos grasos, o de los ésteres de ácidos grasos, de las partes más altamente insaturadas se pueden evitar mediante un procedimiento que se caracteriza porque las mezclas se calientan en presencia de catalizadores de tierra de blanqueo del tipo montmorillonita con una superficie específica de más de 150 m<sup>2</sup> por gramo, preferentemente 200 - 250 m<sup>2</sup> por gramo, a temperaturas entre 110 a 210°C, preferentemente 140 - 180°C y a continuación se separa destilativamente.

10

15

Los catalizadores de tierra de blanqueo del tipo montmorillonita son, según su composición química, hidrosilicatos de aluminio con partes variables de hierro, magnesio y calcio. Sirven, en primer lugar, para el blanqueo de aceites vegetales, animales y minerales. Productos comerciales conocidos son las tierras de blanqueo Tonsil<sup>®</sup> de la firma Süd-Chemie, tales como por ejemplo, Tonsil<sup>R</sup> Optimum, Tonsil<sup>R</sup> L 80, Tonsil<sup>R</sup> Standard, Tonsil<sup>R</sup> ACC.

20

25

La cantidad de catalizador a emplear se encuentra por lo general entre un 2 y 25 % en peso; preferentemente se emplean un 5 a 20 % en peso. La cantidad a emplear en cada caso depende del contenido en ácido linólico en el producto de partida y del tiempo de reacción deseado. Las concentraciones de catalizador inferiores a un 2 %, si bien dan asimismo aún resultados utilizables, en este caso resultan los tiempos de reacción muy largos. El límite superior de la cantidad de catalizador indicada se puede aún sobrepasar si se desean tiempos de reacción especialmente cortos.

30

El catalizador no sufre durante la reacción ninguna pérdida clara de actividad y, sin medidas de activación espe



ciales se puede emplear varias veces de nuevo. Además está garantizada una fácil separación del catalizador de la mezcla de reacción.

5 Los tiempos de reacción en el procedimiento de la presente invención se encuentran, por lo general, entre 1/2 y 10 horas, preferentemente entre 1 - 4 horas.

10 El procedimiento de purificación de la presente invención se puede realizar en forma especialmente ventajosa trabajando en forma continua. En este caso se pueden cargar, por ejemplo, reactores dispuestos perpendicularmente, con el catalizador a emplear según la presente invención, calentar por calefacción exterior a la temperatura de reacción deseada y alimentarse sobre el catalizador el producto de partida, en caso dado previamente calentado, a una velocidad que corresponda a su velocidad de salida del reactor.

15 Al efectuar el procedimiento en forma continua es necesario, si los reactores se dimensionan adecuadamente, efectuar un reciclado de la mezcla del producto para que vuelva a pasar.

20 El procedimiento de la presente invención se puede emplear con todas las mezclas de ácidos grasos, o bien ésteres de ácidos grasos, cuyo contenido en componentes más altamente saturados a retirar se encuentra entre un 3 a 25 %.

25 El contenido en ácidos grasos saturados puede variar arbitrariamente. Siempre que se hayan de purificar mezclas de ésteres se trata preferentemente de ésteres de alcoholes inferiores conteniendo 1 - 4 átomos de carbono. Pero también se pueden purificar en la forma descrita los mono-, di- y triglicéridos, en caso dado en presencia de disolventes.

30 Al procedimiento de purificación se pueden someter tan

- 3 -

15

to las mezclas de ácidos carboxílicos, o bien de sus ésteres, naturales como también sintéticas, debiéndose entender bajo esta definición también las mezclas que se han formado arbitrariamente.

5 De especial interés es el procedimiento de la presente invención para la purificación de ácidos oléicos industriales y mezclas de ácidos grasos naturales ricos en ácido oléico, tales como aceite de oliva, ácidos grasos, ácidos grasos de aceite de coco y ácidos grasos de aceite de cacahuete, que  
10 asimismo se pueden emplear en forma de sus ésteres.

Una purificación previa especial del producto de partida, especialmente un secado previo, no es necesario.

Las mezclas antes mencionadas se calientan, en servicio por cargas, después de la adición del catalizador, a las  
15 temperaturas arriba indicadas y se mantienen a la temperatura correspondiente hasta que el contenido en partes varias veces insaturadas haya bajado al valor deseado. La duración de la reacción depende de la cantidad del catalizador, de la temperatura de reacción y del contenido en componentes varias  
20 veces insaturados en la mezcla y se ha de determinar empíricamente mediante toma de muestras.

Terminada la reacción se separa el catalizador por filtración y se puede volver a emplear inmediatamente. La mezcla de productos, liberada del catalizador, se separa destilativamente en los ácidos grasos sin modificar, simplemente  
25 insaturados y saturados o bien en sus ésteres y las partes dimerizadas y trimerizadas. Las sustancias mencionadas en último lugar son asimismo valiosos productos, ante todo en el sector de las resinas sintéticas y poliésteres.

30 La gran ventaja que se logra con el procedimiento de



la presente invención consiste en que con su ayuda se logra, con una selectividad sorprendentemente grande y bajo condiciones muy benignas, en las mezclas de ácidos grasos o bien de ésteres de ácidos grasos con contenidos de un 3 - 25 % de componentes de mezcla, varias veces insaturados, dimerizar o bien trimerizar a estos y con ello hacerlos accesibles para una sencilla separación destilativa. Esta posibilidad de una dimerización selectiva de ácidos grasos varias veces insaturados, bajo condiciones de temperatura tan benignas, se consideraba hasta ahora imposible debido a las dimerizaciones hasta ahora conocidas de los ácidos insaturados.

Los ejemplos a continuación explican el objeto de la invención con mas detalle sin por ello limitarle.

#### Ejemplos

Los contenidos en % indicados en los siguientes ejemplos 1 - 3 de componentes monómeros, una o varias veces insaturados, se determinó mediante separación cromatográfica de gas. El contenido en dímeros y trímeros se determinó después de la separación destilativa de los monómeros (p.eb. 0,1 mm a 220°C) por destilación molecular (P.eb. de los dímeros 0,02 mm a 290°C).

Como producto de partida sirvió una mezcla de éster metílico de ácido graso con un 72 % de ácido oléico y un 7 % de ácido linólico. El resto se componía de ésteres metílicos de ácidos grasos con 14 a 18 átomos de carbono.

Como catalizador sirvió Tonsil LFF 80<sup>®</sup> de la firma Süd-Chemie.

Las condiciones de reacción y el resultado de los ensayos figuran en la Tabla 1 a continuación.



T A B L A I

Ejemplo nº	Cantidad de éster	Cantidad de catalizador	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Monómero %	Destilado		
						Acido linólico x %	Acido oléico x %	Dímero %
1	30 g	3 g	160°C	2 h	97	3,2	77	3
2	30 g	3 g	160°C	4 h	96,5	2,1	78	3,5
3	30 g	3 g	170°C	2 h	90	<0,5	79	10

x = en la fracción de los monómeros.

4) En este ejemplo sirvió como producto de partida una mezcla de ácidos grasos con un 70 - 72 % de ácido oléico, 8 - 10 % de ácido linólico. El resto se componía de ácidos grasos saturados con 14 - 18 átomos de carbono. Como catalizador sirvió también aquí Tonsil LFF 80<sup>®</sup>. El ensayo condujo a los siguientes resultados:

T A B L A 2

Mezcla de ácidos	Catalizador	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	En la fracción de los monómeros		
				Acido linólico	Acido oléico	Dímeros
90 g	9 g	135°C	4 h	1,7%	79%	22%

5) En este ejemplo se empleó como producto de partida una mezcla de éster metílico de ácidos grasos con 70 - 72 % de ácido oléico y 8 - 10 % de ácido linólico. La restante parte de ácido graso se componía de ácidos grasos saturados con 14 - 18 átomos de carbono. El catalizador empleado fué,



también aquí, Tonsil LFF 80<sup>®</sup>. Se obtuvieron los resultados de separación mencionados a continuación.

T A B L A 3

5

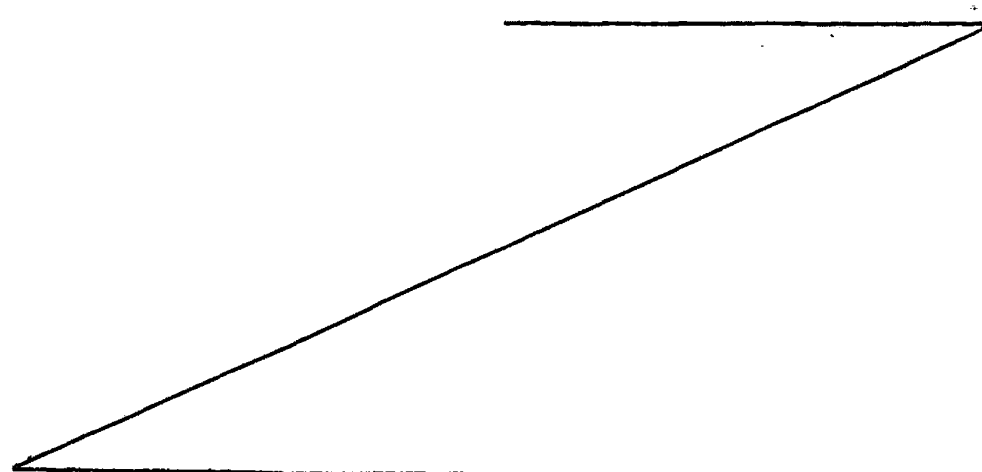
Mezcla de ésteres	Catalizador	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	En la fracción de los monómeros		
				Acido linólico	Acido oleico	Dímeros
90	9 g	135°C	4 h	0,8%	81%	8 %

10

15

20

Para los ejemplos siguientes se tomó como producto de partida una mezcla de éster metílico de ácidos grasos cuya parte en ácido graso se componía de aproximadamente 75 % de ácido oléico, 6 - 7 % de ácido linólico, 14 % de ácidos grasos saturados con 14 - 18 átomos de carbono y 4 % de otros ácidos grasos insaturados, principalmente ácido graso C<sub>16</sub> simplemente insaturado. Como catalizador se emplearon distintos tipos de tierra de blanqueo con distintas superficies específicas entre 150 a 240 m<sup>2</sup> por gramo. Las condiciones de reacción, así como los resultados de los ensayos, se desprenden de la tabla 4 a continuación.





T A B L A 4

Ejemplo	Cantidad de éster	Catalizador clase, cantidad	%	Temperatura de reacción
6	30 g	Tonsil LFF <sup>R</sup> 80 6 g	20%	135 °C
7	30 g	Tonsil LFF <sup>R</sup> 80 4,5 g	15 %	160 °C
8	30 g	Tonsil <sup>R</sup> Optimum FF 3 g	10 %	150 °C
9	30 g	Tonsil Optimum FF 1,5 g	5 %	180 °C
10	30 g	Tonsil Optimum FF 4,5 g	15 %	180 °C
11	30 g	Tonsil ACFF 3 g	10 %	180 °C

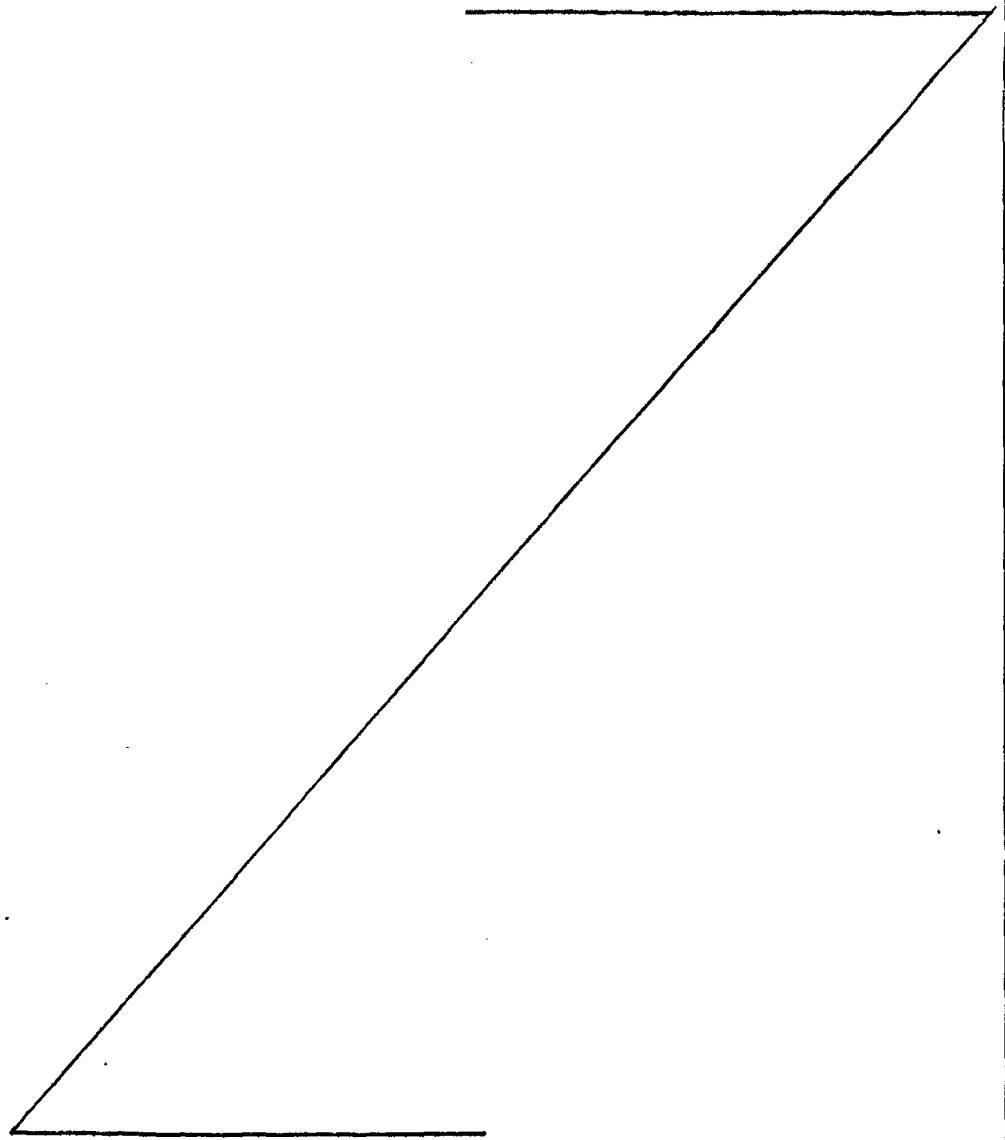


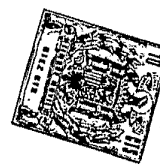
Tiempo de reacción	Destilado			
	Monómeros	Acido linó lico	Acido oléico	Dímeros
4 h	88,5 %	0,5 %	78,7 %	11 %
2 h	88 %	0,3 %	64 %	14,5 %
2 h	94,5 %	3,5 %	74,4 %	5,5 %
1 h	96 %	2,2 %	79,8 %	4 %
0,5 h	89 %	0,2 %	79,4 %	11 %
1 h	91 %	0,6 %	77,9 %	9 %



5

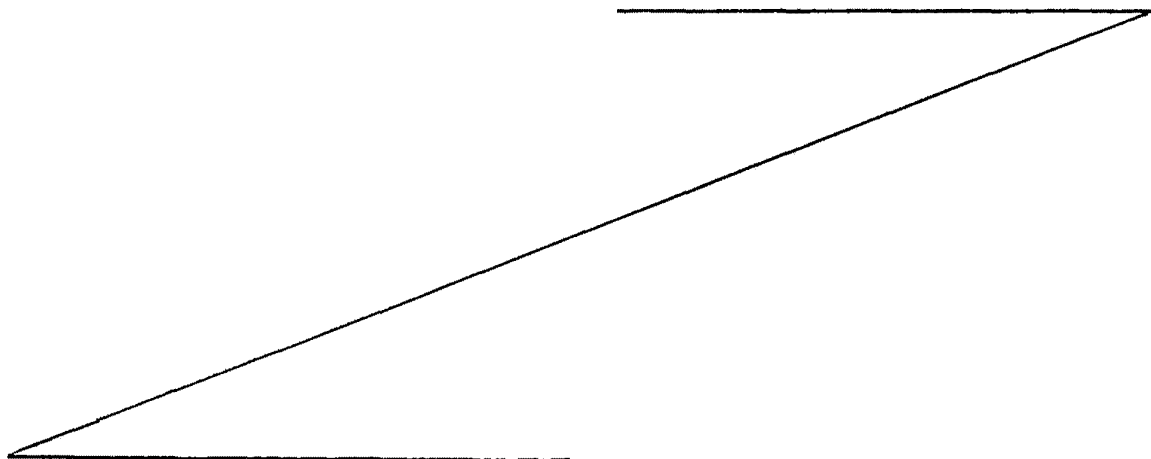
En los ulteriores ejemplos se tomó como producto de partida una mezcla de ácidos grasos con aproximadamente un 75 % de ácido oléico, 11 % de ácido linólico, 11 % de ácidos grasos saturados con 14 - 18 átomos de carbono y 3 % de ulteriores ácidos grasos insaturados principalmente ácidos grasos C<sub>16</sub> simplemente insaturados. Como catalizador sirvieron también aquí distintos tipos de tierras de blanqueo. Las condiciones de reacción así como los resultados se reflejan en la Tabla 5 a continuación.

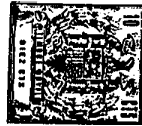




T A B L A 5

Ejem plo	Cantidad de ácido	Catalizador de clase, cantidad	%	Tempera tura de reacción	Tiempo de reac ción	Destilado			
						Mono meros	Acido linó- lico	Acido oléi- co	Díme- ros
12	30 g	Tonsil LFF 80 3 g	10%	130°C	7 h	87,5%	3 %	73,4%	12,5%
13	60 g	Tonsil LFF 80 6 g	10%	180°C	1 h	71%	0,2%	70,1%	23,0%
14	30 g	Tonsil LFF 80 3 g	10%	200°C	0,25 h	77 %	0,5%	79,4%	23,0%
15	30 g	Tonsil Op- timum FF 3 g	10%	140°C	1 h	94,5%	6,6%	76%	5,5%
16	30 g	Tonsil Op- timum FF 3 g	10%	180°C	3 h	72,5%	0,3%	75,1%	27,5%





- N O T A -

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son  
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-  
ren su principio fundamental. También se hace constar que el  
invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
Alemania, con fecha 14 de julio de 1.973, bajo el número P 23  
35 890.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-  
ceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que  
10            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 MEZCLAS DE ACIDOS GRA-  
SOS O DE SUS ESTERES; caracterizándose por lo siguiente:

15            1ª.- Procedimiento para la purificación de mezclas de  
ácidos grasos o de sus ésteres, de las partes mas insaturadas,  
caracterizado porque las mezclas se calientan en presencia de  
catalizadores de tierra de blanqueo del tipo montmorillonita  
con una superficie específica de más de 150 m<sup>2</sup> por gramo, pre-  
20            ferentemente 200 - 250 m<sup>2</sup> por gramo, a temperaturas entre 110  
a 210°C, preferentemente 140 - 180°C y a continuación se sepa-  
ran destilativamente.

25            2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque los catalizadores se emplean en una cantidad  
de 2 - 25 % en peso, preferentemente 5 - 20 % en peso, refe-  
rido a la mezcla de ácidos grasos o bien ésteres de ácidos  
grasos.

30            3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, ca-  
racterizado porque la duración del calentamiento es de 1/2 a  
10 horas, preferentemente 1 a 4 horas.

kg



4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las mezclas de ácidos grasos o bien ésteres de ácidos grasos, contienen 3 - 25 % de ácidos grasos varias veces insaturados.

5           5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque las mezclas de ácidos grasos o bien de ésteres de ácidos grasos, representan ácido oleico industrial y mezclas de ácidos grasos naturales ricos en ácido oleico ó bien sus ésteres.

10           6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque los ésteres de ácidos grasos se derivan de alcoholes monovalentes saturados, conteniendo 1 - 4 átomos de carbono.

15           7<sup>a</sup>.- Procedimiento para la purificación de mezclas de ácidos grasos ó de sus ésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

13 JUL. 1974

Madrid

HENKEL & CIE GMBH

20

L. GÓMEZ ACEDO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gómez Fernández