

429625

P.- 58.353

File 820 ak

20 SET. 1974

Int. Cl.: C11C/1A23D

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE mbH

entidad alemana

establecida en Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 433 Mülheim/Ruhr,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION Y LA DESODORIZA
CION SIMULTANEAS DE GRASAS Y/O DE ACEITES"

(Clase Internacional C11c)

16.9.74

- 1 -

Para la producción de margarina se utilizan grasas y aceites tanto vegetales como animales. Las grasas y aceites naturales no cumplen las muy elevadas exigencias que se deben plantear en el aspecto cualitativo a los materiales de partida para la producción de margarina.

Las grasas y aceites se deben refinar por lo tanto antes de la transformación, de manera cuidadosa, en un proceso de varias etapas. La última etapa de esta refinación es en general la desodorización, y ésta es también la etapa más costosa. Así, incluso el mejor aceite comestible puede no ser apto en la utilización como material de partida para la producción de margarina a causa de su sabor de semilla, y por el contrario dichos aceites no necesitan ser en el presente caso resistentes al frío y pueden tener un cierto color inherente.

Además de ello las grasas y aceites no deben tener ni un punto de fusión demasiado alto ni un punto de fusión demasiado bajo. Si el punto de fusión se encuentra por encima de la temperatura corporal, disminuye la digestibilidad; por el contrario, si es demasiado bajo, no se pueden someter a transformación directamente como componentes de la margarina, ya que la margarina debe tener una consistencia perfectamente determinada, es decir una resistencia al corte y una aptitud para ser

extendida.

Por lo tanto un gran número de grasas y aceites vegetales y animales deben ser modificados químicamente mediante una cuidadosa refinación antes de ser
5 utilizadas como materiales de partida para margarina, es decir deben ser hidrogenados o endurecidos parcialmente. El endurecimiento (hidrogenación) de los aceites se basa en la reacción por adición de hidrógeno con uno o varios dobles enlaces de la cadena de ácidos grasos
10 (Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, 1.956, volumen 7, páginas 529 y siguientes) (Editorial Urban & Schwarzenberg, München - Berlín).

Los aceites no son totalmente hidrogenados, sino sólo parcialmente hasta tanto que el punto de fusión haya subido hasta 28 a 38°C aproximadamente. De este modo el índice de yodo disminuye correspondientemente. Para el endurecimiento se necesitan catalizadores. Níquel finamente dividido es hoy día en general el catalizador mas habitual. El catalizador, el aceite que ha
15 de ser endurecido y el hidrógeno deben ser llevados a íntimo contacto en condiciones apropiadas de temperatura y presión. La mayor parte de las veces se trabaja a una temperatura de 160 a 200°C, con una presión de hidrógeno de 1 a 5 atmósferas y con una cantidad de catalizador
20 de 0,01 a 0,2 % de níquel activo. Para un endurecimiento
25

rentable es indispensable un buen mezclado a fondo de hidrógeno, aceite y catalizador.

5 Ya que el índice de acidez de los aceites aumenta con el endurecimiento, en la producción de grasas alimenticias, después del endurecimiento se debe intercalar un tratamiento con lejía, antes de que la grasa sea desodorizada. La desodorización de las sustancias endurecidas es indispensable para la obtención de grasas alimenticias, ya que durante el endurecimiento se producen un olor y un sabor de endurecimiento característicos, que han de ser atribuidos a la formación de aldehídos y alcoholes superiores.

10

En la solicitud de patente española 416.251 se describe un procedimiento para la desodorización de grasas y aceites, eventualmente con simultánea disminución del contenido residual de ácidos grasos libres, el cual está caracterizado porque el material que ha de ser purificado es tratado preferiblemente en contracorriente con dióxido de carbono a temperaturas de 50 a 250°C y a presiones de 100 a 250 atmósferas.

15

20

El tratamiento de las grasas y aceites con el dióxido de carbono se efectúa preferiblemente en contracorriente. De manera sencilla, ésto se puede efectuar en una columna llena, por ejemplo, con cuerpos de relleno, de manera tal que el material de partida a purificar sea

25

5 alimentado por la parte superior de la columna mientras que el CO_2 discorra desde la parte inferior de la columna hacia arriba. La corriente de dióxido de carbono que sale por la parte superior de la columna arrastra consigo las sustancias acompañantes e impurezas indeseables.

10 Se prefiere emplear el dióxido de carbono como corriente en circuito cerrado. En este caso se separa de la corriente de dióxido de carbono al menos una parte de las impurezas en cada caso absorbidas, antes de que esta corriente de dióxido de carbono sea introducida de nuevo en la columna de intercambio con el material de partida a purificar. La separación de estas impurezas indeseables puede efectuarse de manera en sí conocida
15 llevando al dióxido de carbono a condiciones subcríticas o disminuyendo la presión y/o elevando la temperatura en la zona supercrítica.

20 No obstante, se ha comprobado que la separación de las impurezas absorbidas desde la corriente de dióxido de carbono que se encuentra en condiciones supercríticas también puede lograrse conduciendo la corriente de dióxido de carbono cargada a través de un agente de adsorción, preferiblemente un agente de adsorción sólido, por ejemplo carbón activo. La purificación de co-
25

5 rrientes gaseosas en condiciones subcríticas con agentes de adsorción sólidos es ciertamente conocida, pero no podía preverse cómo dichos agentes de adsorción se comportarían en corrientes gaseosas supercríticas que contuviesen adiciones.

10 Sorprendentemente el simple tratamiento de la corriente de dióxido de carbono cargada con las impurezas indeseables, con un agente de adsorción sólido, es suficiente para garantizar la posibilidad de utilizar nuevamente el dióxido de carbono en la etapa de desodorización. No son necesarias variaciones esenciales de la presión y/o de la temperatura antes o durante el tratamiento con el agente de adsorción. De esta manera se hace posible un procedimiento en circuito cerrado especialmente sencillo y de bajo costo, en el cual la corriente de dióxido de carbono mantenida en las condiciones previamente determinadas de presión y temperatura, es llevada a contacto primero -convenientemente en contracorriente - con las grasas y aceites que han de ser purificados, después de lo cual la corriente de dióxido de carbono cargada, que contiene las impurezas indeseables, es conducida sobre un agente de adsorción. Este agente de adsorción es reemplazado por agente de adsorción introducido de nueva aportación, cuando su poder purificador disminuye indeseablemente frente a la corriente de dióxido de carbono car-

15

20

25

gada.

5 Este procedimiento tiene importancia especial para la purificación de grasas y aceites de origen natural, especialmente de origen vegetal y/o animal, pero puede poseer también importancia para grasas y aceites que han sido preparadas por vía sintética.

10 Por lo tanto, es objeto de la presente solicitud un procedimiento para la hidrogenación y la desodorización simultáneas de grasas y/o aceites, el cual está caracterizado por el hecho de que el producto que ha de ser tratado es sometido a tratamiento en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente en contracorriente, con dióxido de carbono a temperaturas de 100 a 250°C y a presiones de 150 a 300 atmósferas, y al mismo tiempo se añade constantemente hidrógeno al dióxido de carbono. La adición del hidrógeno puede efectuarse de manera intermitente o continua. Solamente hay que procurar que esté a disposición el hidrógeno en cantidad suficiente para la hidrogenación.

15 La presión parcial de hidrógeno se encuentra preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 1 a 10 atmósferas. Como catalizador metálico de hidrogenación puede ser especialmente conveniente el níquel, el cual se presenta preferiblemente en cantidades de 0,01 a 0,2% - referido al producto empleado -.

20

25

Por lo demás, también son válidos para el procedimiento de acuerdo con el invento los datos dados con anterioridad con ocasión de la solicitud de patente española 416.251. En lo que se refiere a la hidrogenación, el procedimiento del invento es determinado por los conocimientos en el ramo, véase para ello la cita bibliográfica mencionada de "Ullmann".

El procedimiento se explicará con ayuda de los siguientes Ejemplos en unión con la figura 1.

10

Ejemplo 1.

El recipiente de reserva 1 es cargado con aceite de cacahuete (índice de saponificación 191, índice de yodo 96, punto de fusión -2°C , contenido de ácidos grasos libres 0,6%), al que se ha añadido 0,1% de níquel finamente dividido. El aceite es vertido continuamente desde el recipiente de reserva 1, a través de la bomba de inyección 2, sobre la parte superior de una columna 3 de 15 metros de longitud. La columna tiene un diámetro interior de aproximadamente 6 cm, está llena con esferas de vidrio y está ensanchada por el extremo inferior. Mediante una envolvente de calefacción exterior soldada sobre ella, la columna es calentada a 190°C . El aceite fluye sobre las esferas de vidrio hacia la parte inferior de la columna y es retirado de manera continua a través de la válvula 4.

15

20

25

Simultáneamente se conduce en circuito cerrado a través de la columna, desde abajo hacia arriba, dióxido de carbono bajo una presión de 200 atmósferas por el ventilador de circulación 5 y por el separador 6. El separador 6, que está provisto también con una envolvente de calefacción soldada sobre él, es también calentado a 190°C y está lleno con un agente de adsorción sólido, en este caso con carbón activo.

Antes de la adición de aceite el sistema de aparatos es llenado con dióxido de carbono a través de la válvula de admisión 7. A través de la misma válvula se reponen también pequeñas pérdidas de dióxido de carbono durante el funcionamiento. A través de la válvula 8 se introduce constantemente hidrógeno, a saber en una cantidad tal que el dióxido de carbono circulante tiene una presión parcial de hidrógeno de 1,5 atmósferas. El contenido de hidrógeno del dióxido de carbono circulante es controlado mediante análisis de gases por toma de muestras desde el gas circulante a través de la válvula 9. El hidrógeno puede ser añadido en lugar de por la parte inferior de la columna a través de la válvula 8, también por el centro o por el tercio inferior de la columna 3. Se introducen continuamente por la parte superior de la columna aproximadamente 4 kg de aceite por hora.

El aceite de cacahuete retirado a través de la válvula 4, después de que ha sido liberado mediante un filtro prensa de níquel finamente dividido, está libre de olor y de sabor, tiene un contenido de ácidos grasos libres de 0,02%, un índice de yodo de 66 y un punto de fusión de 34°C.

Ejemplo 2.

Se trabaja en el sistema de aparatos de la figura 2. Este corresponde en lo esencial al sistema de aparatos de la figura 1, sólo que la columna 3 y el separador 6 no son mantenidos a la misma temperatura. La columna 3 es calentada a 200°C, y el separador es calentado a 80°C. La ventaja de este modo de funcionamiento estriba en el hecho de que el carbón activo que se encuentra en el separador 6 puede ser cargado en mayor grado con sustancias extrañas (sustancias olorosas y saporíferas, ácidos grasos libres). Con el fin de estructurar favorablemente el balance térmico, en este caso es conveniente intercalar un intercambiador de calor 11.

Se emplea un aceite de girasol (índice de saponificación 193, índice de yodo 131, punto de fusión -15°C, contenido de ácidos grasos libres 0,8%) que está mezclado con 0,1 % de níquel finamente dividido.

Presión de dióxido de carbono 220 atmósferas.

Temperatura en la columna 3 : 200°C.

Temperatura en el separador 6 : 80°C.

Presión parcial de hidrógeno en la parte superior de la columna, 2 atmósferas. Se añaden 5 kg de aceite por hora. El producto retirado a través de la válvula 4 tiene los siguientes datos característicos :

Contenido de ácidos grasos libres 0,015 %, índice de yodo 65, punto de fusión : 32°C; y es inodoro e insípido.

Ejemplo 3.

Se trabaja en el sistema de aparatos de la figura 3. En el sistema de aparatos de acuerdo con la figura 1, el dióxido de carbono circulante, al que se han añadido pequeñas cantidades de hidrógeno, es conducido bajo presión prácticamente constante y bajo temperatura constante a través de la columna 3 y del separador 6, en el que se encuentra el carbón activo.

En el sistema de aparatos de acuerdo con la figura 2, el dióxido de carbono circulante, al que se han añadido pequeñas cantidades de hidrógeno, es conducido bajo presión prácticamente constante, pero a diferentes temperaturas, a través de la columna 3 y del separador 6.

Finalmente, en el sistema de aparatos de acuerdo con la figura 3, el dióxido de carbono circulante, al que se han añadido pequeñas cantidades de hidrógeno, es

conducido bajo presiones diferentes y a temperaturas diferentes a través de la columna 3 y del separador 6.

5 En la válvula de expansión 12 el dióxido de carbono circulante es expandido a aproximadamente 70 atmósferas, es decir precisamente algo por debajo de la presión crítica del dióxido de carbono y es conducido dentro del separador intermedio 13. Por medio de la expansión precipita la parte con mucho mayor de las impurezas sustraídas del aceite y se acumula en la parte inferior del separador intermedio 13 y puede ser retirada a través de la válvula 14.

10 El gas pasa, desde el separador intermedio 13, al separador 6, que de nuevo está cargado con carbón activo. Desde allí el gas llega al compresor 16, es comprimido nuevamente a la presión de trabajo en la columna 3, es llevado en el dispositivo calefactor 17 nuevamente a la temperatura de la columna 3 y vuelve a través de la válvula 10 al circuito cerrado.

15 El separador intermedio 13 y el separador 6 son calentados a aproximadamente 80°C, y la columna 3 y el dispositivo calefactor 17 son calentados a 210°C. La presión de dióxido de carbono en la columna 3 es de 235 atmósferas, la presión parcial de hidrógeno en la parte superior de la columna 3 es de aproximadamente 3 atmósferas. Por cada hora se introducen en la columna 3 5 kg

de aceite de ballena (índice de saponificación 196, índice de yodo 126, ácidos grasos libres 0,9 %) al que se ha añadido 0,08% de níquel finamente dividido.

5 El producto retirado a través de la válvula 4 es insípido e inodoro, tiene un índice de yodo de 63, un punto de fusión de 33°C y un contenido residual de ácidos grasos libres de 0,03 %.

De igual manera, se pueden endurecer y desodorizar simultáneamente aceite de pescado, aceite de semilla de algodón, aceite de colza y aceite de soja.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Austria, con fecha 30 de Agosto de 1973, bajo el Nº A 7525/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

16.9.74

5 1ª.- Procedimiento para la hidrogenación y desodorización simultáneas de grasas y/o de aceites, caracterizado porque el producto a tratar es sometido a tratamiento en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente en contracorriente, con dióxido de carbono a temperaturas de 100 a 250°C y presiones de 150 a 300 atmósferas, y porque se añade constantemente hidrógeno al dióxido de carbono.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque en calidad de catalizador de hidrogenación se emplea 0,01 a 0,2 % de níquel activo - referido al producto empleado -.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se trabaja con una presión parcial de hidrógeno dentro del margen de aproximadamente 1 a 10 atmósferas.

4ª.- Procedimiento para la hidrogenación y la desodorización simultáneas de grasas y/o de aceites.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

16.9.74

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

Madrid,

20 SET. 1974

P.A.

Alberto de Euzaburo
Per Fodes

dirta

16.9.74
IAG/

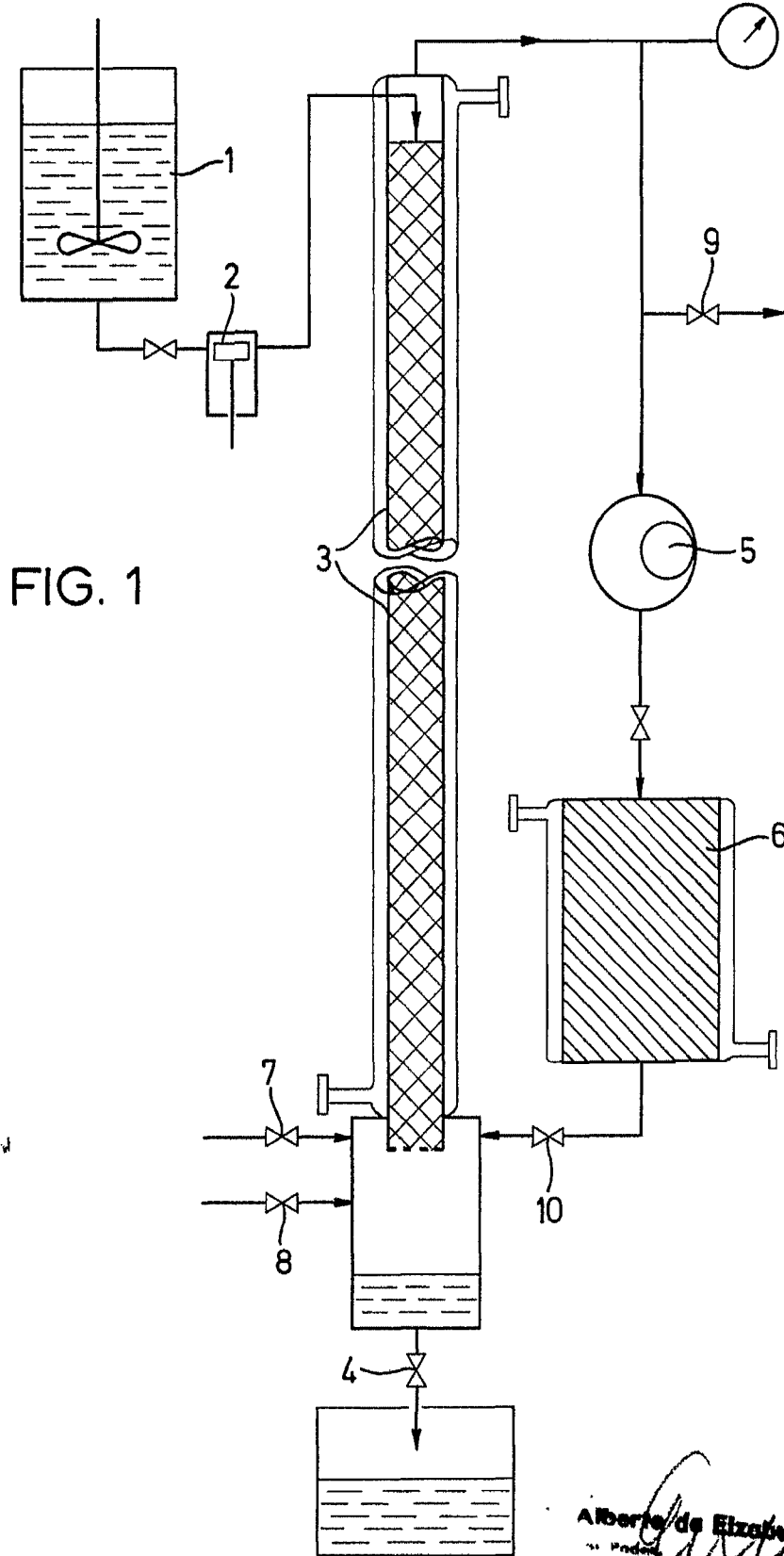


FIG. 1

Alberto de Elzaburo
S. P. 1951

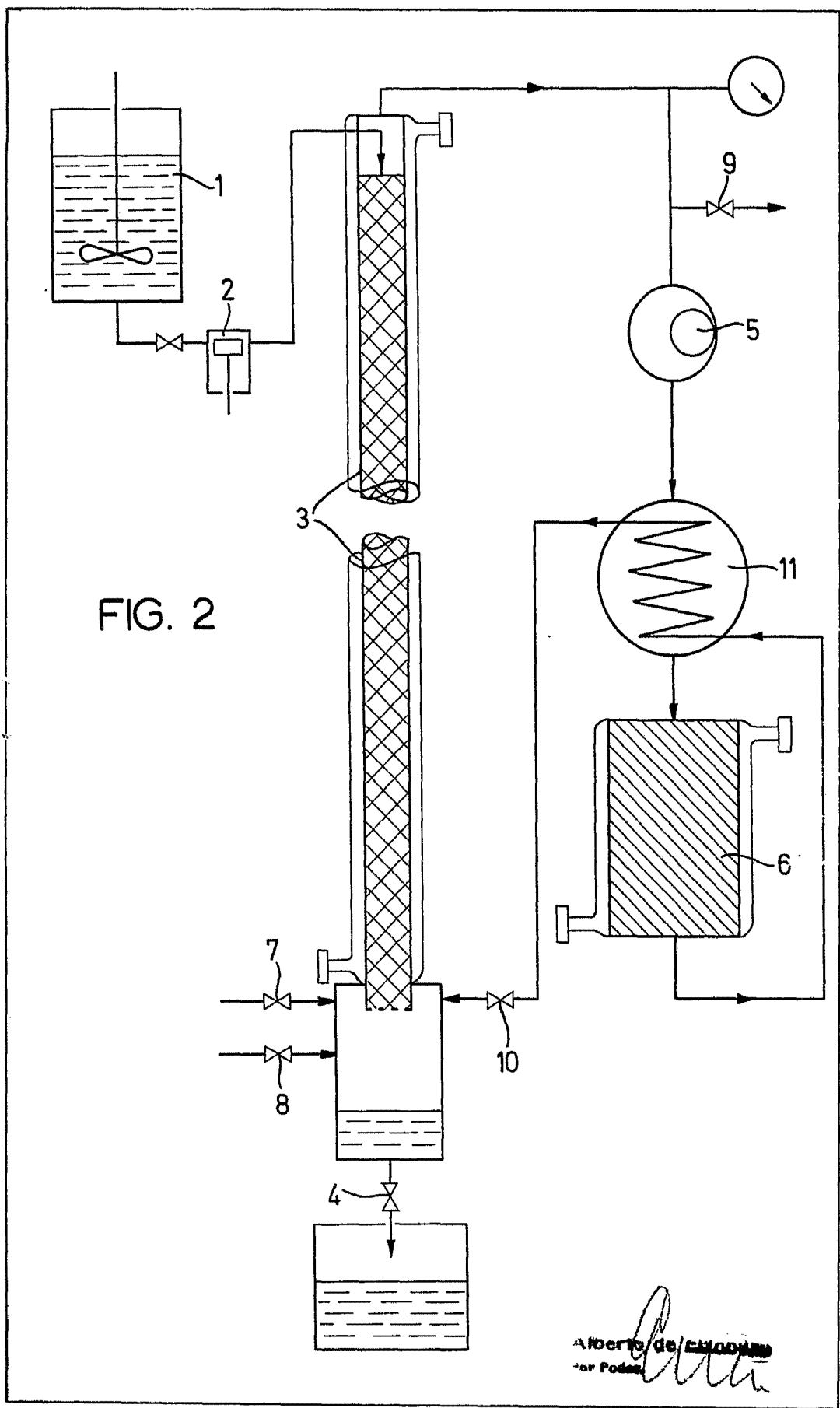


FIG. 2

Alberto de *[Signature]*
for Podar

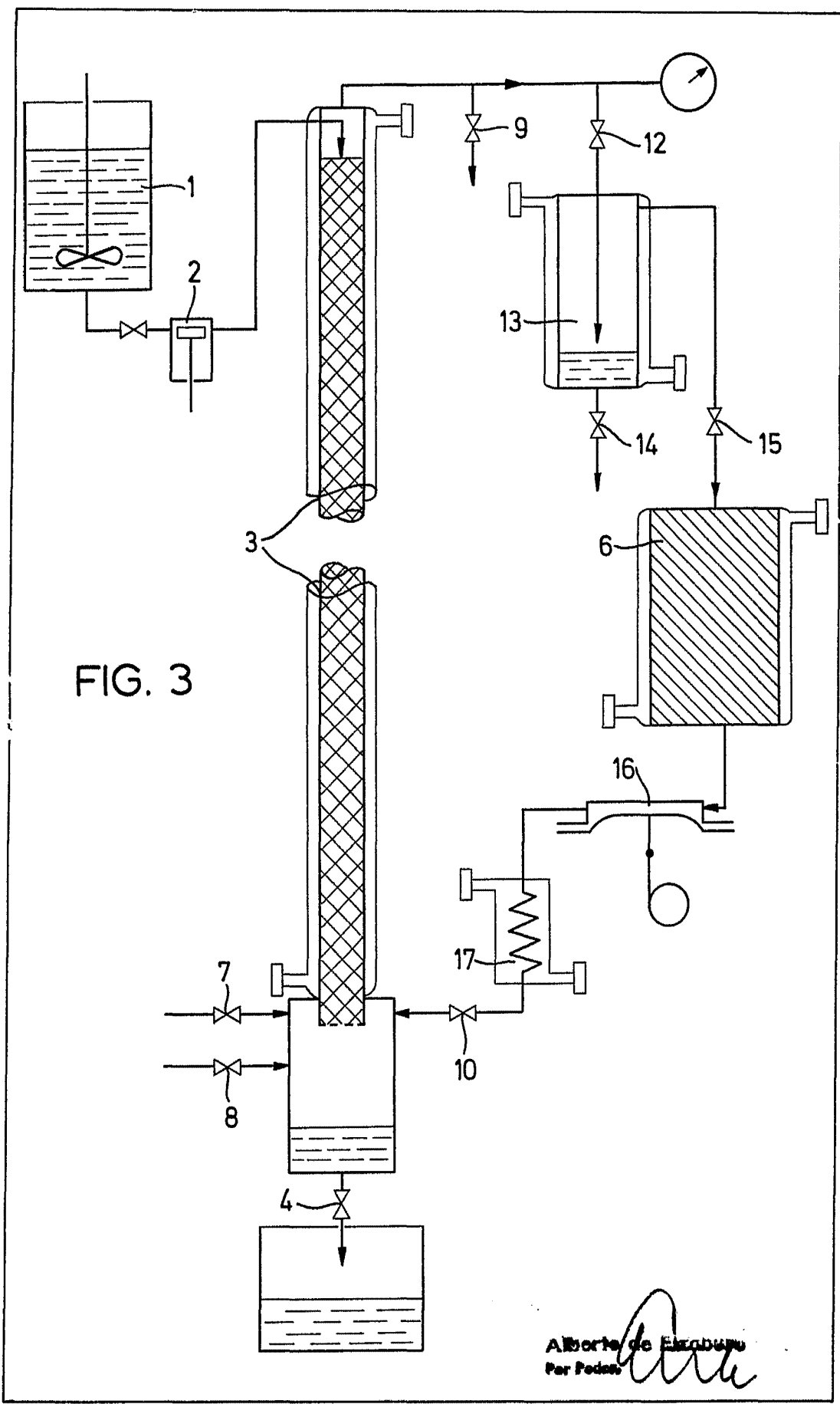


FIG. 3

Alberto de Eizaburu
Per Fedas