



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 671**

51 Int. Cl.:

C11C 1/00 (2006.01)

C11C 1/04 (2006.01)

C11C 1/10 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740804 .2**

96 Fecha de presentación : **05.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1644469**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54

Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos grasos purificados.**

30

Prioridad: **10.07.2003 EP 03077167**
16.09.2003 US 502936 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73

Titular/es: **OLEON N.V.**
Assenedestraat 2
9940 Ertvelde, BE

72

Inventor/es: **Te Baay, Franz-Josef;**
Riemensperger, Holger y
Mensink, Ingo

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 315 671 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos grasos purificados.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos grasos libres derivados de aceites y/o grasas con buen rendimiento y con buena calidad de color y estabilidad de color, cuyo procedimiento comprende (A) una etapa de disociación hidrolítica de un aceite y/o grasa, o una mezcla de aceites y/o grasas, para dar una composición que comprende ácidos grasos crudos, (B) por lo menos una etapa de pre-tratamiento térmico de los ácidos grasos crudos obtenidos con la etapa (A) para producir una composición térmicamente pre-tratada y (C) una
10 etapa de destilación en alto vacío de la composición tratada con calor obtenida con la etapa (B).

En el procedimiento de producción para la preparación de ácidos grasos, se utilizan con la mayor frecuencia materiales de partida poco costosos, tales como, aceites grasas naturales, u otros materiales grasos. Los aceites y/o grasas se someten a condiciones de disociación apropiadas para liberar ácidos grasos. Ejemplos de estos procedimiento de disociación incluyen hidrólisis mediante disociación por presión y disociación enzimática. Después de la etapa de
15 disociación los ácidos grasos contienen típicamente impurezas, tal como glicéridos sin disociar o incompletamente disociados (como mono- y diglicéridos), cuerpos de color, y compuestos como esteroides y fosfátidos. A este respecto se aprecia que en esta descripción los términos "ácidos grasos crudos" y "producto de ácido graso crudo" se refiere a ácidos grasos libres que están contaminados con una o mas de las impurezas antes citadas. Además, los términos
20 "ácidos grasos libres" y "ácidos grasos" se refiere a ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen grados variables de instauración y que son derivables de glicéridos (los ésteres de glicerol con dichos ácidos monocarboxílicos alifáticos). Estos glicéridos se encuentran ampliamente disponibles en la naturaleza como aceites y grasas. Durante el proceso de disociación pueden tener lugar reacciones de polimerización y descomposición indeseables, lo cual resulta en contaminación adicional de los ácidos grasos crudos.

El procedimiento de disociación de hidrólisis alcalina, comúnmente conocido como saponificación, es un proceso de disociación menos preferido debido a que tiene varios inconvenientes. Un inconveniente es que este proceso requiere una cantidad considerable de productos químicos. Mas específicamente se utiliza base (álcali) tal como hidróxido sódico o potásico para realizar una saponificación completa de aceites y grasas crudos con el fin de obtener
30 una sal de ácido graso (jabón). Luego se precisa un ácido tal como ácido sulfúrico o clorhídrico para neutralizar la mezcla reaccional y liberar los ácidos grasos libres. El empleo de esta base y ácido hace que el procedimiento sea económicamente y ambientalmente menos viable, puesto que se produce durante el proceso una corriente de desecho acuosa con grandes cantidades de sales. Un segundo inconveniente es que la saponificación de aceites y grasas crudos se realiza con frecuencia como un proceso de partidas. De nuevo desde un punto de vista económico esto no es deseable.
35

Otro proceso de disociación hace uso de un separador de presión en donde típicamente la grasa o aceite se introduce en un extremo y se introduce agua en el extremo opuesto en un patrón de flujo a contracorriente. Este proceso es también el proceso de disociación preferido de conformidad con el invento. En un procedimiento de esta índole el separador de presión proporciona cantidades sustanciales de calor y presión a la mezcla de triglicérido y agua para efectuar la hidrólisis. Sin embargo, debido a que el triglicérido es hidrofóbico, la cantidad de contacto actual entre la fase acuosa y la fase grasa es relativamente baja. Se considera que después de un periodo de tiempo en el disociador se hidrolizan de forma incompleta moléculas de triglicérido individuales, separando una molécula de ácido para crear un diglicérido o dos moléculas de ácido para formar un monoglicérido. Los mono- y diglicéridos son menos hidrofóbicos que el triglicérido de partida, y se mezclan mas a fondo con el agua. Como resultado, los mono- y diglicéridos funcionan como emulgentes para mejorar la mezcla del triglicérido con agua. Bajo las condiciones turbulentas dentro del disociador de presión se considera que los mono- y diglicéridos mejoran la extensión de la mezcla entre el triglicérido y el agua, facilitando así la reacción de hidrólisis.
40
45

El producto de ácido graso crudo obtenido mediante disociación de presión de grasas y aceites comprende típicamente alrededor de 95-99% en peso (% en peso) de ácidos grasos libres, basado en el peso del producto de ácido graso crudo y alrededor de 1-5% en peso de impurezas, tal como los glicéridos sin disociar antes citados, cuerpos de color, esteroides, fosfátidos, pero también pueden estar presentes cantidades menores de agua y otros compuestos.
50

Para la purificación de ácidos grasos crudos se han desarrollado varios métodos durante los años. Actualmente los mas importantes de estos métodos de purificación (térmicos) son destilación y/o fraccionación. Hoy día se dispone de muchos procesos diferentes de destilación y/o fraccionación, describiendo cada proceso condiciones de reacción específicas con respecto a, por ejemplo, temperatura y presión, y cada proceso específicamente se sintoniza de forma fina para proporcionar ácidos grasos puros con buen rendimiento y con propiedades específicas, por ejemplo, buena calidad de color y/o buena estabilidad de color.
55
60

Se aprecia que el aceite y/o grasa utilizados como suministro para el presente proceso es un aceite y/o grasa desgomado, o mezcla de aceites y grasas con un bajo contenido de fósforo mg/kg (< 200 ppm). El desgomado es una etapa de refinamiento de aceite y grasas llevado a cabo para separar especies conteniendo fósforo indeseadas (fosfátidos). El desgomado convencional es mediante tratamiento con vapor, enzimático o químico para separar fosfátidos no hidratables. Típicamente el nivel de fósforo de aceites desgomados oscila entre 120 y 200 mg/kg. El aceite y/o grasa crudos o desgomados contienen todavía típicamente de 0,2-3% de impurezas. De preferencia la cantidad de fosfolípidos en los aceites y/o grasas crudos o desgomados para uso en el presente invento es inferior al 1%, mas preferentemente inferior
65

ES 2 315 671 T3

a 0,8% y mas preferentemente, inferior al 0,6% en peso, basado en el peso total de los aceites y/o grasas crudos o desgomados.

5 Otras etapas de refinado pueden aplicarse al aceite y/o grasa tal como neutralización, blanqueo, winterización que se utilizan comúnmente durante el refinado de aceite para separar adicionalmente la cantidad de impurezas. Estas etapas adicionales son menos deseables ya que aumentan el costo total del presente proceso.

10 La US 2.862.943 describe un procedimiento para la purificación de ácidos grasos crudos para obtener ácidos grasos con color mejorado. Se mezcla una pequeña cantidad de compuesto de ácido bórico con los ácidos grasos crudos en el momento de la destilación. En algunos casos se trata la mezcla de ácido graso crudo durante un periodo de tiempo a temperaturas elevadas de 100-300°C en presencia del ácido bórico antes de la destilación. Luego se destila el producto de ácido graso crudo a 0,667 kPa para dar ácidos grasos purificados. El procedimiento de la US 2.862.943 requiere el uso de ácido bórico para obtener el objetivo y es por consiguiente menos provechoso económicamente para la industria.

15 La EP 0.968.993 escribe un procedimiento para tratar ácidos grasos naturales antes de su destilación subsiguiente, en donde los ácidos grasos se calientan hasta una temperatura de 150-230°C y se introduce peróxido de hidrógeno en una cantidad de 0,5-5%, basado en la cantidad de ácido graso crudo que ha de tratarse. Después de completada la introducción de peróxido de hidrógeno, tiene lugar una reacción secundaria a la misma temperatura durante por lo menos 10 minutos, los cromóforos presentes en los ácidos grasos crudos se convierten en sustancias de peso molecular superior, que permanecen en el residuo en la destilación subsiguiente a 1 kPa. El uso de peróxido de hidrógeno en el proceso de la EP 0.968.993 hace que el proceso sea económicamente menos viable.

25 La US 6.590.113 describe un procedimiento para pretratar un aceite linaza cuyo color, mediante desgomado hasta un contenido de fósforo final de 5 ppm, antes de ulterior refinado.

30 Por último, en la US 2.583.028 se describe un proceso para mejorar el color y estabilidad del color de ácidos grasos superiores saturados mediante tratamiento con una pequeña cantidad de BF₃ a una temperatura de 70-200°C durante un período de 2-4 horas. Luego se destilan los productos de ácido graso en vacío con el fin de dar un producto de ácido graso purificado. El proceso de la US 2.583.028 requiere el uso de BF₃ que hace el proceso económicamente menos provechoso.

35 Se aprecia además que la WO 97/24420 no se refiere a un proceso en donde se utilicen grasas y aceites desgomados. Por el contrario, aquí se utiliza un esteroles y suministro de lípidos rico en fosfolípidos. En el proceso de la WO 97/24420 este suministro de lípidos crudo se hidroliza primero con la adición de base o ácido, para dar un producto ácido de grasa crudo que se contamina con, entre otros, esteroides, fosfolípidos sin reaccionar y fosfolípidos hidrolizados. Debido a los fosfolípidos y la formación de esteroles ésteres se pierde una cantidad sustancial de ácido graso y han de utilizarse alcoholes para fines de separación. Por consiguiente, el procedimiento de la WO 97/24420 no es económicamente factible para la preparación industrial de ácidos grasos comunes. Además no solo el rendimiento de ácidos grasos es bajo, también implica etapas que se conducen en una forma de partidas, y además requiere una etapa de disociación de saponificación. La etapa de saponificación requiere el empleo de productos químicos adicionales, pero se precisa debido a que un proceso de disociación de alta presión resultaría en la polimerización de los ácidos grasos poli insaturados de cadena larga utilizados en la WO 97/24420. No existe sugerencia de un proceso económico para obtener ácidos grasos que sean de color bajo y de color estable.

45 Un problema que todavía está sin resolver por los procesos del arte anterior es proporcionar un proceso económicamente factible para producir ácidos grasos libres, o mezclas de ácidos grasos libres, con buena calidad de color y estabilidad de color con buen rendimiento. Se aprecia que el término "calidad de color" se refiere al color justo después de la destilación del producto de ácido graso crudo, mientras que el término "estabilidad de color" se refiere al color de los ácidos grasos libres cuando se mide después de almacenamiento durante 21 días a 45°C bajo condiciones atmosféricas normales.

55 Por tanto constituye un objeto del presente invento el proporcionar un procedimiento que supere este problema, siendo dicho procedimiento pre-eminente apropiado para la preparación de ácidos grasos purificados en una forma económicamente atractiva y para producir ácidos grasos libres con las propiedades antes citadas con buen rendimiento.

60 Hemos encontrado ahora que estos ácidos grasos libres, o mezcla de ácidos grasos libres, puede obtenerse si el procedimiento comprende (A) una etapa de disociación hidrolítica de aceites y/o grasas con un contenido de fósforo inferior a 200 ppm para dar una composición que comprende ácidos grasos crudos y monoglicéridos, (B) por lo menos una etapa de pre-tratamiento térmico de la composición obtenida con la etapa (A), y (C) destilación en una unidad de destilación de alto vacío de la composición pre-tratada obtenida en la etapa (B), en donde la composición que se obtiene en la etapa de pre-tratamiento térmico comprende una cantidad inferior de monoglicéridos comparado con la cantidad de monoglicéridos en los ácidos grasos crudos obtenidos con la etapa (A) y es de preferencia inferior a 0,5% en peso (% en peso) de monoglicéridos, mas preferentemente inferior a 0,25% en peso de monoglicéridos, aún mas preferentemente inferior a 0,1% en peso de monoglicéridos, y mas preferentemente inferior a 0,05% en peso de monoglicéridos, basado en el peso de la composición pre-tratada térmicamente, con la condición de que la etapa de disociación hidrolítica (A) no sea una etapa de saponificación, debido a los inconvenientes antes citados. De

ES 2 315 671 T3

preferencia el producto obtenido con la etapa (C) comprende menos de 0,5% en peso (% en peso) de monoglicéridos, basado en el peso de producto después de destilación y tiene una calidad de color caracterizada por un valor Lovibond Red (Lr) (5 ¼) inferior a 0,6, de preferencia inferior a 0,4 y un valor Lovibond Yellow (Ly) (5 ¼) inferior a 5,5, de preferencia inferior a 4,0, y una estabilidad de color de Lr (5 ¼) inferior a 2,0, de preferencia inferior a 1,8 y Ly (5 ¼) inferior a 24, de preferencia inferior a 20. Los valores de color Lovibond se determinan en forma convencional utilizando un Lovibond Tintometer® utilizando una longitud de célula de 5 y un cuarto de pulgada.

Así pues reivindicamos un procedimiento para la preparación de uno o mas ácidos grasos purificados con buena calidad de color y estabilidad de color, cuyo procedimiento comprende por lo menos las etapas de:

- (A) disociación hidrolítica de uno o mas aceites y/o grasas con un contenido de fósforo inferior a 200 ppm y separación de una composición que comprende ácidos grasos crudos,
- (B) tratamiento térmico de la composición obtenida con la etapa (A) en una unidad de pre-tratamiento térmico para reducir la cantidad de monoglicéridos, y
- (C) destilación de la composición tratada por calor obtenida con la etapa (B) en una unidad de destilación de alto vacío, siendo el destilado el ácido graso purificado deseado,

en donde la composición que se obtiene con la etapa de pre-tratamiento térmico (B) comprende una cantidad inferior de monoglicéridos comparado con la cantidad de monoglicéridos en los ácidos grasos crudos obtenidos con la etapa (A) y es de preferencia inferior al 0,5% en peso (% en peso de monoglicéridos, mas preferentemente inferior a 0,25% en peso de monoglicéridos, aún mas preferentemente inferior a 0,1% en peso de monoglicéridos, y mas preferentemente de 0 a menos de 0,05% en peso de monoglicéridos, basado en el peso de la composición térmicamente pre-tratada, con la condición de que la etapa de disociación hidrolítica (A) no sea una etapa de saponificación.

Los procedimientos de conformidad con el presente invento pueden ser un procedimiento de partidas, semi-partidas, o continuo. Desde un punto de vista económico se prefiere tener solo procedimientos continuos.

El procedimiento del invento es extremadamente apropiado para obtener ácidos grasos puros de aceites y/o grasas de pureza técnica (contenido de fósforo inferior a 200 ppm y por lo menos 80%, de preferencia por lo menos 90%, mas preferentemente por lo menos 95% en peso de glicéridos). En este caso se recupera en la forma de un ácido graso puro un rendimiento de por lo menos el 90%, de preferencia por lo menos 92%, mas preferentemente por lo menos 95%, todo en una base molar, de la porción de ácido graso en el glicérido. Dependiendo de los aceites y/o grasas que se utilizan como el suministro, puede producirse una variedad de mezclas de uno o mas ácidos grasos con el procedimiento de conformidad con el invento. En un procedimiento preferido de conformidad con el invento la composición de los ácidos grasos (o sea los varios tipos y cantidades de ácidos grasos) resultantes de la etapa de destilación iguala la composición de la fracción de ácido graso de los glicéridos que se disociaron. Además, el presente procedimiento permite la producción de productos libres de metiléster, significando que el nivel de ésteres metílicos de ácido graso en el producto destilado es inferior a 0,1% en peso. Por este motivo, una modalidad preferida del invento se refiere a ácidos grasos purificados producidos de conformidad con el invento, que se caracterizan por contener mas del 99% en peso de ácido graso. Los ácidos grasos mas preferidos también contienen menos del 0,05% en peso de cada uno de mono-, di-, y triglicéridos y tienen un valor Lovibond (5 ¼) rojo y amarillo inferior a 1 y 4, respectivamente y una estabilidad de color Lovibond (5 ¼) rojo y amarillo inferior a 2 y 20, respectivamente.

En una modalidad preferida del presente invento por lo menos parte del residuo que se obtiene con la etapa de destilación (C) se recicla a la etapa (A) antes de la etapa de hidrólisis. Si se desea el residuo puede combinarse con los aceites y/o grasas del suministro.

En otra modalidad preferida del presente invento la composición que se obtiene con la etapa de pre-tratamiento térmico (B) comprende por lo menos el 80% en peso (% en peso) de ácidos grasos libres, de preferencia por lo menos 85% en peso de ácidos grasos libres, mas preferentemente por lo menos 90% en peso de ácidos grasos libres, y mas preferentemente por lo menos 92% en peso de los ácidos grasos libres, basado en el peso de la composición térmicamente pre-tratada.

Aceites y grasas apropiados que se utilizan de preferencia en la etapa (A) del presente procedimiento se eligen del grupo que comprende aceites y grasas vegetales crudos o refinados, grasas y aceites animales crudos o refinados, y aceites ácidos con una cantidad de fósforo total inferior a 200 ppm. Mas preferido es el uso de aceites y grasas vegetales desgomados, y mas preferido es el uso de aceites y grasas vegetales desgomados que, después de disociación hidrolítica de dichos aceites y grasas, proporcionan ácidos grasos crudos saturados o insaturados, conteniendo opcionalmente hidroxilo, con 6 a 24 átomos de carbono, o sus mezclas. Ejemplos de aceites y grasas vegetales particularmente preferidos incluyen aceites elegidos entre aceite de coco, aceite de palma, aceite de palmiche, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de colza con alto grado de ácido erúxico, aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete y aceite de canola. Asimismo en el presente procedimiento puede utilizarse una mezcla de uno o mas aceites y una o mas grasas.

Procedimientos de disociación hidrolítica apropiados para liberar ácidos grasos crudos de aceites y grasas son procedimientos de disociación convencionales, tal como, disociación de alta presión térmica y disociación enzimática,

ES 2 315 671 T3

que se describen extensivamente en el arte y son bien conocidos por el experto en el arte y se presentan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª Edición, John Wiley & Sons, Inc.. De preferencia no se utilizan medios de separación, tal como, alcoholes para facilitar la formación de ácidos grasos crudos distintos y fases acuosas. La composición que se utiliza en la etapa B del presente procedimiento es la fase de ácido graso crudo distinto de este proceso de disociación. De preferencia dicha fase de ácido graso crudo que se utiliza en la etapa B está esencialmente exenta de glicerol, significando que los niveles de glicerol libre en el ácido graso crudo son de preferencia inferiores al 1% en peso, mas preferentemente inferiores al 0,5% en peso y mas preferentemente inferiores al 0,1% en peso. En otra modalidad preferida el grado de disociación de los ácidos grasos después de la etapa A, medido como el valor ácido (mg KOH necesario para neutralizar un gramo del ácido graso crudo, es por lo menos 150, de preferencia por lo menos 170 y mas preferentemente por lo menos 180 mg de KOH/g. Por motivos económicos y ambientales, como se ha explicado antes con mayor detalle, se excluye de este invento es uso de saponificación como la técnica de disociación hidrolítica.

Se aprecia que para productos comerciales que se producen a gran escala es importante que estos productos puedan prepararse en una forma de costo eficiente y que las propiedades de calidad sean apropiadas para las diversas aplicaciones industriales. Para ácidos grasos esto significa que son propiedades importantes el rendimiento y color y la estabilidad del color. Como se ha descrito antes los ácidos grasos crudos derivados de disociación hidrolítica de aceites y grasas con frecuencia contienen impurezas como glicéridos no disociados e incompletamente disociados, sustancias como esteroleos y fosfátidos residuales, cuerpos de color, y productos de polimerización y descomposición. El color y estabilidad del color de los ácidos grasos están influenciados por la presencia de, entre otros, monoglicéridos y otro cuerpos de color. Un inconveniente adicional de la presencia de monoglicéridos es que estos compuestos pueden perjudicar la prestación de aplicación del producto de ácido graso final. Por consiguiente es altamente preferido producir ácidos grasos purificados que estén esencialmente exentos de monoglicéridos. Con el término "esencialmente exentos" se entiende aquí que la cantidad de monoglicéridos es tal que cualquier cantidad que quede de monoglicéridos no perjudique la calidad del color y la estabilidad del color del producto de ácido graso, ni la prestación de aplicación del producto de ácido graso final. El producto de ácido graso final, o sea, los ácidos grasos libres que se obtienen después de la etapa de destilación (C), comprende de preferencia menos del 0,5% en peso (% en peso) de monoglicéridos, mas preferentemente menos de 0,25% en peso, aún mas preferentemente menos de 0,1% en peso de monoglicéridos, y mas preferentemente de 0 a menos de 0,05% en peso, basado en el peso del producto de ácido graso final.

Durante la etapa de pre-tratamiento térmico (B), pueden tener lugar varias reacciones. De conformidad con el presente invento monoglicéridos que están presentes en la composición obtenida con la etapa (A) se reesterifican bajo las condiciones de pretratamiento térmicas para formar compuestos de ebullición superior, principalmente di- y triglicéridos. Estos di- y triglicéridos permanecen en el residuo durante la etapa de destilación subsiguiente (C). Debido a la reesterificación de monoglicéridos, la composición conteniendo ácido graso crudo que se obtiene después de la etapa de pre-tratamiento térmico comprende una cantidad inferior de monoglicéridos comparado con la cantidad de monoglicéridos en la composición obtenida con la etapa (A). La etapa de pre-tratamiento térmico (B) del presente invento proporciona una composición pre-tratada térmicamente que comprende una cantidad de preferencia inferior a 0,5% en peso (% en peso) de monoglicéridos, mas preferentemente inferior a 0,25% en peso de monoglicéridos, aún mas preferentemente inferior a 0,1% en peso de monoglicéridos, y mas preferentemente inferior a 0,05% en peso de monoglicéridos, basado en el peso de la composición pre-tratada térmicamente. Además, en adición a una cantidad reducida de monoglicéridos obtenida con la etapa (B) es ventajoso si la composición pre-tratada térmicamente comprende una alta cantidad de ácidos grasos libres. Es particularmente ventajoso una composición pre-tratada térmicamente que comprenda por lo menos 80% en peso (% en peso) de ácidos libres, de preferencia por lo menos 85% en peso de ácidos grasos libres, mas preferentemente por lo menos 90% en peso de ácidos grasos libres, y mas preferentemente por lo menos 93% en peso de ácidos grasos libres, basado en el peso de la composición pre-tratada térmicamente. Debido a que los monoglicéridos tienen una influencia sustancial sobre la prestación, así como la calidad de color y estabilidad de color del producto de ácido graso final, la reesterificación de estos monoglicéridos durante la etapa de pre-tratamiento térmico es una reacción muy efectiva y deseable. Reacciones adicionales que pueden tener lugar también durante la etapa de pre-tratamiento térmico son las reacciones de polimerización y/o descomposición de cuerpos coloreados (reactivos). Los cuerpos coloreados descompuestos pueden recogerse como fracciones separadas durante la etapa de destilación subsiguiente, mientras que los cuerpos coloreados polimerizados permanecen en el residuo después de destilación. El presente procedimiento comprende por lo menos una etapa de pre-tratamiento térmico, si bien es también posible llevar a cabo esta etapa de pre-tratamiento mas de una vez. Se prefiere realizar solo una etapa de pre-tratamiento térmico.

La etapa de tratamiento térmico (B) puede conducirse en una unidad de pre-tratamiento térmica que opere en una forma de partidas, semi-partidas, o continua. La etapa de pre-tratamiento puede conducirse a una temperatura en la gama de 150-280°C, mas preferentemente a una temperatura de 200-250°C, y mas preferentemente una temperatura de alrededor de 225°C. En caso que el tiempo de residencia de los ácidos grasos crudos en la unidad de pre-tratamiento térmico sea excesivamente prolongado pueden producirse reacciones indeseables que afecten desventajosamente el rendimiento global del presente procedimiento. Por otra parte, si el tiempo de residencia del ácido graso crudo en la unidad de pre-tratamiento térmico es excesivamente corto, pueden quedar impurezas en el producto de ácido graso final que pueden tener una influencia perjudicial sobre la calidad del color y la estabilidad del color del producto de ácido graso final.

Para factibilidad económica del procedimiento global, se prefiere, particularmente, que la unidad de pre-tratamiento térmico en la etapa (B) sea una unidad que opere de forma continua. Las condiciones de reacción en esta unidad de

ES 2 315 671 T3

pre-tratamiento térmico son tales que la composición obtenida con la etapa (A) que procede a través de esta unidad de operación continua tiene una estrecha distribución de tiempo de residencia. La distribución del tiempo de residencia Φ es un número indimensionado que para un reactor de tanque agitado convencional generalmente varía entre 0,2 y 6,0 ($\Phi = t/t'$, en donde t es el tiempo de residencia actual de un componente (de una composición) y t' es el tiempo de residencia medio de todos los componentes (de una composición)). Típicamente, para una estrecha distribución de tiempo de residencia, Φ es por lo menos 0,7-1,5 y en la situación mas preferida cada uno de estos números se aproxima a 1. Se aprecia que solo en el caso de un proceso de partidas la distribución del tiempo de residencia Φ es 1. Para pre-tratamientos térmicos de partidas, semi-partidas y continuos se aplica que el tiempo de residencia medio asociado con la temperatura con la que se lleva a cabo de preferencia el pre-tratamiento térmico varía entre aproximadamente 10 minutos y 6 horas. A una temperatura de 150°C el tiempo de residencia medio es aproximadamente de 6 horas y a una temperatura de 280°C el tiempo de residencia medio es aproximadamente de 10 minutos. A la temperatura mas preferida de aproximadamente 225°C el tiempo de residencia medio es de aproximadamente 1 hora.

De preferencia el procedimiento del presente invento no incluye un lavado y etapa de secado subsiguiente entre la etapa de pre-tratamiento térmico (B) y la etapa de destilación (C).

La etapa de destilación de alto vacío (C) del presente invento se basa en un método de destilación de alto vacío, por ejemplo, evaporación de film delgado, destilación molecular (centrifuga), destilación de film secado por frote, o destilación de film en caída. Cada una de estas tecnologías de destilación permite el uso de presión muy baja (alto vacío) durante el proceso de destilación de menos de 1 kPa. Para el presente procedimiento de destilación se aplica de preferencia una presión de 0,5-0,001 kPa y una temperatura de 100-200°C para la destilación de la composición pre-tratada térmicamente. Mas preferentemente se aplica una presión de 0,1-0,001 kPa y una temperatura de 120-180°C. De preferencia la etapa de destilación de alto vacío (C) se basa en la evaporación de film delgado. El principio de la evaporación de film delgado en el procedimiento del presente invento es que la composición pre-tratada térmicamente se calienta en un dispositivo que es apropiado para formar una película delgada del material de composición, que puede obtenerse, por ejemplo, haciendo girar el dispositivo o aplicando un sistema de enjuague rotativo. La formación de un film delgado permite una evaporación suave y estable de los diversos componentes que están presentes en la composición pre-tratada térmicamente. Debido a que la película delgada permite una rápida evaporación, el tiempo de residencia de los componentes de la composición en el dispositivo calentado es corto. Este corto tiempo de residencia impide que se produzcan reacciones de polimerización y descomposición indeseables. Un método de destilación de film delgado particularmente preferido es destilación de corta trayectoria. En una unidad de destilación de corta trayectoria la distancia entre el área de evaporación y el área de condensación es mucho mas corta comparado con las unidades de destilación convencionales.

En una modalidad del presente invento por lo menos parte del residuo de la etapa de destilación (C) se recircula a la etapa (A). El residuo que se recircula a la etapa (A) es mezclado con aceites y/o grasas nuevamente adicionados o durante el proceso de disociación hidrolítica o recogido por separado y reciclado sin mezclarse con aceites y/o grasas nuevamente adicionados. Si bien el residuo puede hacerse recircular de modo continuo, será obvio que después de algunos circuitos de reciclo el residuo se contamina con componentes indeseados hasta una medida tal que es mas deseable descartar el residuo. Alternativamente parte del reciclo puede descartarse por sangrado para obtener un nivel constante de contaminantes en el procedimiento.

Opcionalmente, uno o mas aditivos convencionales que son ventajosos para la separación de cuerpos coloreados pueden utilizarse en una etapa antes de la etapa C de destilación del presente procedimiento. Estos aditivos pueden adicionarse a, y mezclarse con, la composición que contiene ácido graso en concentraciones variables después de la etapa (A) y antes, durante, o después de la etapa (B) de pre-tratamiento térmico. Si así se desea los cuerpos de color pueden separarse en una etapa de tratamiento separada antes de la etapa de destilación (C). El uso de uno o mas aditivos durante la etapa de destilación (C) es indeseado puesto que un uso de esta índole no es efectivo debido a que el ácido graso y los aditivos no tienen tiempo suficiente para interactuar. Ejemplos de aditivos apropiados incluyen, pero sin limitación, ácido fosfórico, peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido bórico y sus mezclas. En caso de utilizarse estos aditivos se utilizan típicamente en cantidades muy bajas. Mas específicamente el ácido bórico ha de utilizarse en una cantidad inferior a 0,1%, de preferencia inferior a 0,05%, el trifluoruro de boro (BF_3) en una cantidad inferior a 0,5%, de preferencia inferior a 0,1%, y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en una cantidad inferior al 5%, de preferencia inferior al 2%, todo basado en la cantidad de ácido graso crudo que ha de tratarse.

La presencia de mono-, di-, y/o triglicéridos y otros componentes posibles en una composición que comprende ácidos grasos libres puede determinarse con métodos de Cromatografía de Gas (CG) convencionales, o técnicas de Cromatografía de Permeación de Gel (CPG), antes, durante o después de cualquiera de las etapas del presente procedimiento. La CPG es una técnica de cromatografía de líquido de alta prestación para la separación de componentes basado en su tamaño molecular en solución. La CPG separa la muestra en sus componentes discretos y determina la distribución del peso molecular de una muestra.

Con el fin de elucidar adicionalmente el presente invento, se ofrecen como ilustración los ejemplos siguientes:

65 *Disociación de alta presión (DAP)*

Se disocia alrededor de 200 toneladas (t) de aceite de linaza desgomado en un disociador a contracorriente continuo comercial a 230°C y 33 bares (con un ratio de alimentación de 4,5 t/h). El aceite se introduce desde el fondo, agua

ES 2 315 671 T3

desde la parte superior. La diferencia en densidades combinado con la fuerza de bombeo con la que el aceite de linaza desgomado se introduce en el disociador a contracorriente causa la mezcla del aceite y las corrientes acuosas. Los ácidos grasos crudos (o sea el producto de aceite disociado que comprende ácidos grasos libres, mono-, di-, y triglicéridos) que se obtienen se aíslan de la corriente de desecho acuosa que comprende glicerol, se recogen y se analizan (Tabla 1). Opcionalmente parte de los ácidos grasos crudos aislados y recogidos pueden hacerse recircular al disociador de contracorriente y mezclarse con el aceite de linaza crudo nuevamente adicionado en el fondo del disociador, lo cual reducirá la fase de inducción del proceso de disociación.

10

TABLA 1

15

20

25

30

35

		Disociación de alta presión
Componentes analizados mediante CPG	Aceite de linaza desgomado (% en p) ¹	Acidos grasos crudos (% en peso) ²
Contenido de monómero (FFA) ³	<3 ⁴	89,4
Contenido de mono-glicérido		2,8
Contenido de diglicérido		6,9
Contenido de triglicérido	>97 ⁴	0,9

40

1) Por ciento en peso, basado en la cantidad total de aceite de linaza crudo desgomado.

2) Por ciento en peso, basado en la cantidad total de ácido graso crudo después de disociación.

45

3) FFA = Acido graso libre

4) Cantidad típica en una composición de aceite de linaza crudo que se encuentra en estado natural

50

Ejemplo A comparativo

55

60

Los ácidos grasos crudos obtenidos del aceite de linaza desgomado en la disociación de alta presión como se ha descrito antes, se destilaron en una planta de destilación continua convencional a 270°C y 0,5 kPa (con un ratio de alimentación de 4,3 t/h) como se describe en "Ed. R.W. Johnson, E. Fritz; Fatty Acids in Industry: Processes, properties, derivatives, applications; Marcel Dekker, Inc., New York, 1989". El rendimiento fue del 83% del producto destilado, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos que se destilaron. El análisis del residuo indicó una cantidad de ácidos grasos polimerizados del 10,3% determinado mediante CPG, basado en la cantidad de residuo. Para datos analíticos véase la Tabla 2. Alrededor de 50 t del residuo que se obtuvo mediante esta destilación se sometió de nuevo a las condiciones de disociación de alta presión como se ha descrito antes y subsiguientemente los ácidos grasos crudos que se obtuvieron con esta etapa de disociación se sometieron de nuevo a las condiciones de destilación continuas convencionales, para dar una segunda cantidad de ácidos grasos libres en alrededor del 50% de rendimiento.

65

ES 2 315 671 T3

TABLA 2

Componentes analizados con CPG	Acidos grasos crudos mediante HPS (% en peso)	Ejemplo A comparativo	
		Producto después de destilación (% en peso) ¹	Producto después de 2ª destilación (% en peso) ²
Contenido de monómero (FFA)	89,4	~100	~100
Contenido de monoglicérido	2,8	n.d.	n.d.
Contenido de diglicérido	6,9	n.d.	n.d.
Contenido de triglicérido	0,9	n.d.	n.d.
Calidad del color³			
Lr (5 ¼) ⁵		0,6	0,8
Lr (5 ¼) ⁶		5,5	7,8
Estabilidad del color⁴			
Lr (5 ¼) ⁵		1,9	-
Lr (5 ¼) ⁶		24	-

1) Por ciento en peso, basado en la cantidad total de producto después de destilación

2) Producto después de disociación de alta presión del residuo de la primera destilación y segunda destilación subsiguiente. Por ciento en peso, basado en la cantidad total de producto después de destilación.

3) Color recién preparado después de destilación

4) Color después de 21 días de almacenamiento a 45°C

5) Lr (5 ¼) es medido en Lovibond Red en una célula de 5 ¼ pulgada

6) Ly (5 ¼) es medido en Lovibond Yellow en una célula de 5 ¼ pulgada

7) No detectable (n.d.), o sea <0,05% de peso, basado en la cantidad de producto después de destilación

Ejemplos comparativos B y C

Los ácidos grasos derivados de aceite de linaza crudo obtenidos con la disociación de alta presión anterior se destilaron en una unidad de destilación de corta trayectoria a 150°C (Ejemplo comparativo B) o 175°C (Ejemplo comparativo C) y 0,002 kPa (con una alimentación de 400 kg/h) en ambos ejemplos comparativos. Los rendimientos son 81% y 88% de producto destilado, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos que se destilaron, para el ejemplo comparativo B y ejemplo comparativo C, respectivamente. Para los datos analíticos véase la Tabla 3.

ES 2 315 671 T3

TABLA 3

		Comp. Ejemplo B	Comp. Ejemplo C	
5	Componentes anali- zados con CPG	Acidos grasos crudos mediante HPS (% en peso)	Producto des- pués de desti- lación con SPD ¹ a 150°C (% en peso) ²	Producto des- pués de des- tilación con SPD ¹ a 175°C (% en peso) ²
10				
15	Contenido de monó- mero (FFA)	89,4	98,5	97,5
20	Contenido de mono- glicérido	2,8	1,5	2,5
25	Contenido de di- glicérido	6,9	n.d. ⁷	n.d. ⁷
30	Contenido de tri- glicérido	0,9	n.d. ⁷	n.d. ⁷
35				
	Calidad del color³			
40	Lr (5 ¼) ⁵		0,5	0,9
	Lr (5 ¼) ⁶		4,5	7,2
45	Estabilidad del color⁴			
50	Lr (5 ¼) ⁵		3,2	5,2
	Lr (5 ¼) ⁶		36	52

- 55 1) SPD = Destilación de trayectoria corta
- 2) Por ciento en peso, basado en la cantidad total de producto después de destilación.
- 3) Color recién preparado después de destilación
- 60 4) Color después de 21 días de almacenamiento a 45°C
- 5) Lr (5 ¼) es medido en Lovibond Red en una célula de 5 ¼ pulgada
- 65 6) Ly (5 ¼) es medido en Lovibond Yellow en una célula de 5 ¼ pulgada
- 7) No detectable (n.d.), o sea <0,05% de peso, basado en la cantidad de producto después de destilación

ES 2 315 671 T3

Ejemplo 1

Los ácidos grasos de aceite de linaza crudo obtenidos con la disociación de alta presión anterior se pre-trataron en un reactor de partidas mediante reesterificación de los glicéridos en los ácidos grasos crudos a 220°C durante 1 h a 2 kPa. A continuación el producto de ácido graso crudo pre-tratado se destiló en una unidad de destilación de corta trayectoria a 150°C a 0,001 kPa (con un ratio de alimentación de 15,5 kg/h). El rendimiento de producto destilado después de pretratamiento térmico de partidas y destilación de trayectoria corta fue del 83%. El análisis del residuo de la destilación indicó una cantidad de ácidos grasos polimerizados de 4,7% determinado mediante CPG, basado en la cantidad de residuo. Para los datos analíticos véase la Tabla 4.

TABLA 4

		Comp. Ejemplo B	Comp. Ejemplo C
Componentes analizados con CPG	Ácidos grasos crudos mediante HPS (% en peso)	Producto después de pre-tratamiento de ácidos grasos crudos (% en peso) ¹	Producto después de pre-tratamiento y destilación (% en peso) ²
Contenido de monómero (FFA)	89,4	04,0	100
Contenido de mono-glicérido	2,8	n.d.	n.d. ⁷
Contenido de di-glicérido	6,9	8,2	n.d. ⁷
Contenido de tri-glicérido	0,9	7,8	n.d. ⁷
Calidad del color³			
Lr (5 ¼) ⁵		0,5	0,1
Lr (5 ¼) ⁶		4,5	1,8
Estabilidad del color⁴			
Lr (5 ¼) ⁵		3,2	0,7
Lr (5 ¼) ⁶		36	12

- 1) Por ciento en peso, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos después de pre-tratamiento
- 2) Por ciento en peso, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos pre-tratados después de destilación
- 3) Color recién preparado después de destilación
- 4) Color después de 21 días de almacenamiento a 45°C
- 5) Lr (5 ¼) es medido en Lovibond Red en una célula de 5 ¼ pulgada
- 6) Ly (5 ¼) es medido en Lovibond Yellow en una célula de 5 ¼ pulgada
- 7) No detectable (n.d.), o sea <0,05% de peso, basado en la cantidad de producto después de destilación

ES 2 315 671 T3

Ejemplo 2

Los ácidos grasos a base de aceite de linaza obtenidos con la disociación de alta presión anterior se alimentaron de modo continuo a un ratio específico R_1 (ratio de alimentación R_1 de 0,2 L/h) a un reactor de vidrio de 2 L agitado llenado con 1,2 L de ácidos grasos crudos a 200°C. Al mismo ratio R_1 como producto se alimentó en el reactor, una cantidad de producto se separó del reactor y luego se enfrió hasta 30°C en un intercambiador de calor. El ratio R_1 fue tal que se obtuvo en el reactor un tiempo de residencia medio de 360 minutos. Se recogió el producto enfriado, se analizó y a continuación se destiló en una unidad de destilación de corta trayectoria a 150°C y 0,001 kPa (ratio de alimentación R_2 de 0,6 kg/h). El rendimiento de producto destilado fue del 84%. El análisis del residuo de la destilación indicó una cantidad de ácidos grasos polimerizados del 5,9% determinado mediante CPG, basado en la cantidad de residuo. Los datos analíticos se exponen en la Tabla 5. El residuo se sometió tres veces a condiciones de disociación de alta presión en una autoclave de partidas a 220°C durante 2 horas utilizando cada una relación de aceite/agua de 1:1. La cantidad total de ácidos grasos crudos que se obtuvo después de estos tres tratamientos se pre-trató luego térmicamente a 200°C durante 1 hora. Por último la destilación de los ácidos grasos crudos pre-tratados térmicamente como se describe en el ejemplo 2 dió ácidos grasos libres con un rendimiento de alrededor del 70%. Por consiguiente el rendimiento total puede calcularse como del $84\% + 0,70 \cdot 16\% = 95\%$.

TABLA 5

		Comp. Ejemplo B	Comp. Ejemplo C
Componentes analizados con CPG	Ácidos grasos crudos mediante HPS (% en peso)	Producto después de pre-tratamiento de ácidos grasos crudos (% en peso) ¹	Producto después de pre-tratamiento y destilación (% en peso) ²
Contenido de monómero (FFA)	89,4	85,8	100
Contenido de mono-glicérido	2,8	n.d. ⁷	n.d. ⁷
Contenido de di-glicérido	6,9	9,3	n.d. ⁷
Contenido de tri-glicérido	0,9	4,8	n.d. ⁷

ES 2 315 671 T3

	Calidad del color³		
5	Lr (5 ¼) ⁵	0	0,3
	Lr (5 ¼) ⁶		3,6
10	Estabilidad del color⁴		
15	Lr (5 ¼) ⁵		1,8
	Lr (5 ¼) ⁶		16

- 1) Por ciento en peso, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos después de pre-tratamiento
- 2) Por ciento en peso, basado en la cantidad de ácidos grasos crudos pre-tratados después de destilación
- 3) Color recién preparado después de destilación
- 4) Color después de 21 días de almacenamiento a 45°C
- 5) Lr (5 ¼) es medido en Lovibond Red en una célula de 5 ¼ pulgada
- 6) Ly (5 ¼) es medido en Lovibond Yellow en una célula de 5 ¼ pulgada
- 7) No detectable (n.d.), o sea <0,05% de peso, basado en la cantidad de producto después de destilación

35 Ejemplo 3-5

Se repitió el ejemplo 1 utilizando un ácido graso de soja (Ejemplo 3), un ácido graso de girasol (Ejemplo 4) y un ácido graso de colza crudo (Ejemplo 5). Los ácidos grasos crudos se obtuvieron mediante disociación hidrolítica de los aceites desgomados correspondientes y las composiciones de ácido graso crudo igualaron la composición de la fracción de ácido graso en el glicérido. Los rendimientos globales de ácido graso fueron superiores al 90% sobre una base molar (base sobre los moles de fracción de ácido graso en el glicérido). En todos los casos se obtuvo un ácido graso purificado preferido de conformidad con el invento.

45 A partir de estos resultados es claro que el procedimiento del presente invento proporciona ácidos grasos libres con buen rendimiento y con buena calidad de color y estabilidad de color.

50

55

60

65

ES 2 315 671 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de uno o mas ácidos grasos purificados, cuyo procedimiento comprende por lo menos las etapas de:
- (A) disociación hidrolítica de uno o mas aceites y/o grasas con un contenido de fósforo inferior a 200 ppm y separación de una composición que comprende ácidos grasos crudos,
 - 10 (B) tratamiento térmico de la composición obtenida con la etapa (A) en una unidad de pre-tratamiento térmico, y
 - (C) destilación de la composición tratada por calor obtenida con la etapa (B) en una unidad de destilación de alto vacío,
- 15 en donde la composición que se obtiene con la etapa de pre-tratamiento térmico (B) comprende menos monoglicéridos que los ácidos grasos crudos obtenidos con la etapa (A), y con la condición de que la etapa de disociación hidrolítica (A) no es una etapa de saponificación.
- 20 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el tratamiento por calor en la etapa (B) se lleva a cabo a una temperatura de 150-280°C, mas preferentemente a una temperatura de 200-250°C, y mas preferentemente a una temperatura de alrededor de 225°C.
- 25 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (B) la composición se trata con calor en una unidad de pre-tratamiento térmico que funciona de modo continuo, de preferencia en una unidad en donde los componentes de la composición tienen una distribución de tiempo de residencia de 0,7-1,5.
- 30 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde tanto el tratamiento por calor y la etapa de destilación y, de preferencia, también el proceso de disociación, se conduce en una forma continua.
- 35 5. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la composición de ácido graso crudo que se obtiene con la etapa de pre-tratamiento térmico (B) comprende por lo menos 80% en peso (% en peso) de ácidos grasos libres, de preferencia por lo menos 85% en peso de ácidos grasos libres, mas preferentemente por lo menos 90% en peso de ácidos grasos libres, y mas preferentemente por lo menos 93% en peso de ácidos grasos libres, basado en el peso de la composición pre-tratada térmicamente.
- 40 6. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde los ácidos grasos crudos que se obtienen con la etapa de pre-tratamiento térmico (B) están esencialmente libres de glicerol y tienen, de preferencia, un valor ácido de por lo menos 150 mg/kg de KOH.
- 45 7. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde en la etapa (C) la composición tratada con calor de la etapa (B) se destila a una presión dentro de la gama de 0,5-0,001 kPa y a una temperatura entre 100 y 200°C, de preferencia a una presión en la gama de 0,1 a 0,001 kPa y una temperatura entre 120 y 180°C.
- 50 8. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la etapa (C) se conduce en una unidad de destilación de corta trayectoria.
- 55 9. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde por lo menos parte del residuo que se obtiene con la etapa de destilación (C) se recicla a la etapa (A).
- 60 10. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el ácido graso purificado obtenido con la etapa de destilación (C) comprende menos de 0,5% en peso de monoglicérido.
- 65 11. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde los aceites y/o grasas con contenido de fósforo inferior a 200 ppm que están sujetos a la disociación hidrolítica en la etapa (A) se eligen del grupo constituido por aceites y grasas vegetales crudos o desgomados, aceites y grasas animales crudos o desgomados, elegidos, de preferencia, de aceites y grasas vegetales crudos o desgomados, mas preferentemente de aceites y grasas vegetales crudos o desgomados que, después de la disociación hidrolítica de dichos aceites y/o grasas, proporciona ácidos grasos crudos saturados o insaturados, opcionalmente conteniendo hidroxilo, con 6 a 24 átomos de carbono, o sus mezclas.
12. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde se utiliza uno o mas aditivos convencionales antes, durante o después de la etapa de pretratamiento térmico (B), pero en cualquier caso después de la etapa de disociación hidrolítica (A) y antes de la etapa de destilación (C), siendo efectivos dichos aditivos para la separación de cuerpos de color.