

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 112**

51 Int. Cl.:

C11B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2008 PCT/FI2008/000027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2008 WO08099051**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008 E 08718497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2111441**

54 Título: **Procedimiento para el aislamiento de ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil**

30 Prioridad:

15.02.2007 FI 20070137

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.02.2017

73 Titular/es:

**RAVINTORAIISIO OY (100.0%)
RAISIONKAARI 55
21200 RAISIO, FI**

72 Inventor/es:

HAMUNEN, ANTTI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 602 112 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 el aislamiento de ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el aislamiento de ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil. El alquitrán de talloil es la composición formada como residuo cuando se destila talloil bruto a talloil. Se producen importantes productos químicos industriales, tales como ácidos grasos y de resina, a partir de talloil bruto por destilación. El residuo, alquitrán de talloil, está compuesto en parte por el mismo tipo de ácidos, que aparecen principalmente como esterificados con esteroides y alcoholes de triterpeno, pero también, en alguna cantidad, de esteroides libres y diferentes tipos de compuestos de terpeno, y además el alquitrán contiene algunas cantidades de otra materia orgánica extractiva de la madera. Los esteroides, así como los ácidos grasos y de resina, son materias primas valiosas para la industria. La composición del alquitrán varía, dependiendo, entre otras cosas, de la fuente del material de madera usado como materia prima en el procedimiento de formación de pulpa de madera. El procedimiento de formación de pulpa, p.ej., formación de pulpa Kraft, produce pulpa, y, como subproducto, talloil.

15 Los esteroides se usan en la industria alimentaria y farmacéutica para disminuir los niveles de colesterol total y LDL en el suero, como materia prima para producir esteroides hormonales y como emulsionantes, especialmente en la industria cosmética. Los esteroides se producen a partir de destilados desodorizantes de aceites vegetales y a partir de materiales a base de madera, que incluyen jabón de formación de pulpa y alquitrán de talloil.

No hay ningún procedimiento adecuado conocido en el que tanto los esteroides como los ácidos grasos y de resina puedan ser separados fácilmente y económicamente del alquitrán de talloil.

20 La patente de EE.UU. 3.691.211 describe un procedimiento para preparar esteroides a partir de fuentes vegetales, especialmente alquitrán de talloil, por extracción en una mezcla agua-alcohol-hidrocarburo seguido de saponificación para liberar los esteroides libres. Finalmente los esteroides se purifican y aíslan por recristalización y filtración. Este método, claramente, tiene el objetivo solamente de aislar esteroides a partir del alquitrán.

25 La solicitud de patente internacional WO 0064924, la patente europea EP 952208, la patente de EE.UU. 6.462.210 y la patente europea EP 1081156 describen todos procedimientos de fraccionamiento evaporativo que parten de compuestos neutros. Ninguna de ellas, por lo tanto, se ocupa del aislamiento tanto de esteroides como de ácidos grasos y de resina. Los compuestos neutros se obtienen por extracción con disolventes de p.ej. jabones Kraft o jabón de talloil.

30 En la patente de EE.UU. 3.926.936 se preparan ácidos grasos y de resina, así como alquitrán duro de un nuevo tipo, partiendo de alquitrán de talloil mediante un procedimiento en el que el alquitrán de talloil se calienta inicialmente, bien como tal o bien en un disolvente, a una temperatura de 200-300°C, junto con un reactivo alcalino. El producto así obtenido se acidifica hasta un aceite que tiene un valor ácido de 50-150. El aceite obtenido se destila, bien como tal o bien después de la retirada de la sal producida en la acidificación, a una presión menor que 6,67 kPa (50 mm Hg) por lo cual se obtiene en primer lugar un destilado con un valor ácido de 100-190 y que puede ser refinado adicionalmente p.ej. mediante un procedimiento de destilación fraccionante conocido a presión disminuida, y en segundo lugar un residuo de destilación con un punto de ablandamiento que supera 50°C (el nuevo alquitrán duro). En este procedimiento los esteroides son destruidos y sólo los ácidos pueden utilizarse a partir del alquitrán de talloil.

35 La patente de EE.UU. 3.887.537 describe un procedimiento para recuperar ácidos grasos y ácidos de resina que comprende las etapas de saponificar una cabeza o alquitrán de talloil, introducir el material saponificado en un evaporador de película fina equipado con un rastrollo y que tiene una distancia de no más que un milímetro entre las puntas de las cuchillas y la pared del tubo circundante, evaporar y retirar la materia de bajo punto de ebullición que incluye no saponificables por un tratamiento a una temperatura no menor que el punto de fusión de los jabones resultantes, y, después de eso, descomponer los productos de saponificación para obtener los ácidos grasos y de resina libres. El destilado de la segunda etapa de evaporación contiene 17,5% de no saponificables. Este procedimiento es difícil de realizar, porque las sales en el material saponificado hacen que la viscosidad de la mezcla aumente en el evaporador.

40 El documento CZ 256092 describe un método para aislar esteroides de alquitrán de talloil. El alquitrán se saponifica y se acidifica, y después se realizan varias destilaciones fraccionantes en evaporadores de recorrido corto a fin de aislar una fracción rica en esteroides. Finalmente, los esteroides son cristalizados desde etanol. No hay ninguna descripción del contenido de las otras fracciones, pero es claro que los ácidos se distribuyen en varias fracciones y podrían ser recogidos en bajos rendimientos solamente.

45 La solicitud de patente internacional WO 9942471 describe un método para preparar esteroides a partir de alquitrán de talloil que comprende las etapas de convertir los ésteres de esteroides a esteroides libres por saponificación, y neutralizar para producir un alquitrán modificado que contiene los esteroides libres. La fase acuosa se deja separar y después se descarga. Después los productos finales ligeros se retiran del alquitrán modificado por evaporación para producir una fracción de colas que contiene los esteroides libres. Después de eso, la fracción de colas se evapora para producir un destilado que contiene los esteroides libres. Este destilado se disuelve en un disolvente que comprende un alcohol para producir una disolución que contiene los esteroides libres, la disolución se enfría para

producir una suspensión de esteroides libres cristalizados y los cristales finalmente se lavan y se filtran. Este método tiene el objetivo de aislar esteroides solamente. En el alquitrán modificado neutralizado los ácidos están en parte libres y en parte en la forma de sales. Esto conduce a una situación donde los ácidos aparecerán en diferentes fracciones, lo que hace al procedimiento para recoger los ácidos muy complicado y da como resultado un rendimiento muy bajo. La separación de la fase acuosa de la fase oleosa es también extremadamente lenta. Además, se produce en parte una reesterificación de los esteroides durante las evaporaciones, conduciendo a un rendimiento más bajo.

La solicitud de patente internacional WO 9916785 describe un método para separar un esteroide o éster de esteroide de talloil bruto que comprende fraccionar el talloil bruto a una fracción residual, el alquitrán, y una fracción volátil, en donde la temperatura de la fracción residual no supera aproximadamente 290°C, y en donde la fracción residual incluye el esteroide o éster de esteroide. También se proporciona un segundo método para separar el material no saponificable de una corriente de talloil, p.ej. de alquitrán de talloil, que comprende saponificar la corriente con una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio para formar sales de sodio y de potasio de ácidos grasos y ácidos de resina. En la segunda etapa de evaporación el material no saponificable se evapora. Las sales de sodio y de potasio no evaporadas pueden ser aciduladas para liberar ácidos libres. En la práctica, las evaporaciones de mezclas que contienen grandes cantidades de sales son muy problemáticas, debido a la alta viscosidad formada.

La solicitud de patente internacional WO 03064442 describe un procedimiento para aislar y purificar fitoesteroides y fitoesteroides a partir de alquitrán de talloil, que comprende las siguientes etapas: a) alimentar el alquitrán a una primera columna de destilación, b) destilar el alquitrán para retirar el exceso de ácidos de resina y ácidos grasos para formar un alquitrán destilado, c) saponificar el alquitrán destilado con una disolución acuosa de una o más bases de metales alcalinos para formar un alquitrán saponificado, d) neutralizar el alquitrán saponificado con una cantidad de ácido suficiente para conseguir un pH final de entre 5,8 y 6,3, formando de este modo un alquitrán neutralizado, e) dejar que el alquitrán neutralizado se separe en fases durante un periodo de al menos 12 horas, formando de este modo un alquitrán decantado y una fase acuosa, f) retirar sustancialmente todo el agua remanente del alquitrán decantado para formar un alquitrán modificado, g) destilar el alquitrán modificado en una segunda columna de destilación para retirar productos finales ligeros del alquitrán modificado y producir una fracción de colas que comprende fitoesteroides y/o fitoesteroides libres, h) destilar solamente la fracción de colas en una tercera columna de destilación para producir un destilado de fase ligera que comprende fitoesteroides y/o fitoesteroides libres, i) disolver solamente el destilado de fase ligera en un disolvente que comprende al menos un alcohol para producir una disolución de fitoesteroides y/o fitoesteroides, j) enfriar la disolución para formar una suspensión con fitoesteroides y/o fitoesteroides cristalizados. Este procedimiento sufre los mismos inconvenientes que el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 9942471.

El documento US 2005/0033027 A1 describe procedimientos para separar productos valiosos no saponificables de materias primas, tales como alquitrán de talloil. En uno de los procedimientos descritos se trata alquitrán de talloil con una disolución de hidróxido de sodio para hidrolizar los esteroides. La mezcla obtenida de ácidos de resina/grasos en su forma de jabón de Na y/o sales de Na y esteroides libres se acidula con un ácido mineral para dar una mezcla compuesta de ácidos grasos/de resina y esteroides libres. Después esta mezcla se alimenta a un evaporador de recorrido corto para destilar los ácidos grasos/de resina y los esteroides libres. Este destilado se neutraliza después para formar un jabón metálico que se somete a varios tratamientos, que incluyen tratamientos en un evaporador de película fina y un evaporador de recorrido corto y una cristalización. Los procedimientos descritos son muy complicados y requieren la formación del jabón metálico.

El procedimiento según la presente invención soluciona los problemas que ocurren en la técnica anterior. Tanto los esteroides como los ácidos pueden obtenerse en buenos rendimientos.

Se ha encontrado ahora que, para poder obtener ácidos grasos y de resina en altos rendimientos, además de esteroides, los ácidos tienen que ser obtenibles en una fase, es decir, aquí en la fase orgánica como ácidos libres. Esto puede realizarse acidulando el alquitrán saponificado (pH<4 de la fase acuosa). Esto mejora también la separación de fases. La acidulación se hace usando un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico. Esto, sin embargo conduce a un problema, porque el ácido mineral libre funciona como un catalizador de reesterificación, especialmente a altas temperaturas. Por lo tanto, los esteroides y otros alcoholes reaccionarán con los ácidos grasos y de resina, especialmente durante las condiciones de fraccionamiento por evaporación, para formar ésteres, y reducirán de este modo los rendimientos de los componentes. Añadir exactamente la cantidad correcta de ácido mineral sería una solución, pero esto es prácticamente imposible. Por lo tanto, puede añadirse un álcali (p.ej., NaOH, KOH y/o NH₄OH) en una cantidad para retirar sólo el ácido mineral libre en su forma de sal, pero no para neutralizar los ácidos grasos y de resina libres. Esta etapa de inactivación del ácido mineral libre puede realizarse directamente después de la adición del ácido mineral libre o preferiblemente después de la separación de fases, o alternativamente, después de o en conexión con el lavado con agua opcional de la fase orgánica.

Otra manera de minimizar el riesgo de reesterificación es minimizar el tiempo en el fraccionamiento por evaporación. Esto puede realizarse usando un evaporador de recorrido corto. Se ha encontrado también que, recogiendo tanto los ácidos grasos y de resina como los esteroides en el primer destilado, el tiempo de contacto posible con el ácido mineral libre, que quedará en el residuo, se minimiza. Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención puede ser un procedimiento que incluye una etapa de acidulación, una etapa de inactivación opcional del ácido

mineral libre, un fraccionamiento por evaporación realizado en un evaporador de recorrido corto, en donde la evaporación de también los esteroides se realiza como primera etapa de fraccionamiento por evaporación.

Así, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para recuperar ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 a) saponificar el alquitrán de talloil con un álcali para hidrolizar los ésteres incluidos en el alquitrán a alcoholes libres y ácidos orgánicos en forma de sal,
- b) acidular el alquitrán saponificado con un ácido mineral para convertir los ácidos orgánicos en forma de sal en ácidos orgánicos libres y formar una fase orgánica y una fase acuosa,
- c) separar la fase acuosa de la fase orgánica,
- 10 d) fraccionar por evaporación la fase orgánica para obtener un destilado rico en esteroides, ácidos grasos y ácidos de resina,
- e) fraccionar por evaporación el destilado para obtener una fracción de colas rica en esteroides, y un destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina, y
- f) someter los esteroides en la fracción de colas rica en esteroides a purificación por cristalización.

- 15 El álcali usado en la etapa a) puede ser una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.

En una realización preferida de la invención no hay codisolvente presente en la saponificación.

El ácido mineral usado en la etapa b) puede ser ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, preferiblemente ácido sulfúrico.

- 20 En una realización preferida de la invención la cantidad del ácido mineral en la acidulación es tal que el pH de la fase acuosa es menor que 4, preferiblemente menor que 3,8, más preferiblemente menor que 3,5. Un intervalo preferido es entre 1,5 y 3,8, más preferiblemente entre 2,0 y 3,8, y lo más preferiblemente entre 3,0 y 3,5.

Los esteroides en la fracción de colas rica en esteroides se someten preferiblemente a purificación por cristalización con disolvente, como se explicará en más detalle más adelante. También pueden usarse otros procedimientos de cristalización, tales como cristalización por fusión.

- 25 El destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina puede someterse a destilación para obtener por separado ácidos grasos y ácidos de resina. Preferiblemente este destilado se devuelve al sistema de fraccionamiento de la refinera de talloil.

- 30 La fase orgánica puede tratarse con un álcali para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado. Este tratamiento inhibe la reesterificación de alcoholes y ácidos grasos y de resina. El álcali puede ser amoníaco o un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.

- 35 Alternativamente, la fase orgánica puede tratarse con un álcali en una cantidad superior a la necesitada para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado, dando como resultado una saponificación parcial de ácidos grasos y ácidos de resina, siendo obtenidos los ácidos grasos y ácidos de resina saponificados en la fracción de colas del fraccionamiento por evaporación en la etapa d). El álcali puede ser amoníaco o un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos. Si los ácidos grasos y ácidos de resina son para ser recuperados, esta fracción de colas puede someterse a acidulación, separación de la fase acuosa y fraccionamiento por evaporación para obtener una fracción rica en ácidos grasos y ácidos de resina. La acidulación puede llevarse a cabo como se explicó anteriormente, y el fraccionamiento por evaporación puede llevarse a cabo como se explica más adelante, por ejemplo en un evaporador de película fina.
- 40

Preferiblemente, sin embargo, la cantidad de álcali se ajusta para neutralizar solamente el exceso de ácido mineral, por lo cual el rendimiento de ácidos grasos y de resina se maximiza en el destilado, y el procedimiento de aislamiento de los ácidos es más sencillo.

- 45 La fase orgánica antes de la etapa d) puede someterse a una etapa de pretratamiento para retirar agua de la fase orgánica, preferiblemente llevada a cabo en un desgasificador a vacío.

Preferiblemente el fraccionamiento por evaporación de la etapa d) se lleva a cabo en un evaporador de recorrido corto. El evaporador de recorrido corto puede operar a una temperatura en el intervalo de 240°C a 300°C, preferiblemente 260°C a 280°C, y a una presión de 50 Pa como máximo, preferiblemente 20 Pa como máximo, y más preferiblemente 10 Pa como máximo.

- 50 Preferiblemente el fraccionamiento por evaporación de la etapa e) se lleva a cabo en un evaporador de película fina

o en una columna de destilación por vapor. El evaporador de película fina o la columna de destilación por vapor pueden operar a una temperatura en el intervalo de 170°C a 290°C, preferiblemente 230°C a 270°C, y a una presión en el intervalo de 10 a 500 Pa, preferiblemente 20 a 500 Pa.

5 Preferiblemente los esteroides en la fracción de colas rica en esteroides obtenida de la etapa e) se someten sin tratamiento adicional a purificación por cristalización en la etapa f).

En un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para recuperar ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil, comprendiendo dicho procedimiento:

a1) saponificar el alquitrán de talloil con un álcali para hidrolizar los ésteres incluidos en el alquitrán a alcoholes libres y ácidos orgánicos en forma de sal,

10 b1) acidular el alquitrán saponificado con un ácido mineral para convertir los ácidos orgánicos en forma de sal en ácidos orgánicos libres y formar una fase orgánica y una fase acuosa,

c1) separar la fase acuosa de la fase orgánica,

d1) tratar la fase orgánica con un álcali para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado,

15 e1) fraccionar por evaporación la fase orgánica tratada con álcali para obtener un destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina y una fracción de colas rica en esteroides,

f1) fraccionar por evaporación la fracción de colas para obtener un destilado rico en esteroides, y

g1) someter los esteroides en el destilado rico en esteroides a purificación por cristalización.

20 El álcali usado en la etapa a1) puede ser una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.

En una realización preferida de la invención no hay ningún codisolvente presente en la saponificación.

El ácido mineral usado en la etapa b1) puede ser ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, preferiblemente ácido sulfúrico.

25 En una realización preferida de la invención la cantidad del ácido mineral en la acidulación es tal que el pH de la fase acuosa es menor que 4, preferiblemente menor que 3,8, más preferiblemente menor que 3,5. Un intervalo preferido es entre 1,5 y 3,8, más preferiblemente entre 2,0 y 3,8, y lo más preferiblemente entre 3,0 y 3,5.

Los esteroides en el destilado rico en esteroides se someten preferiblemente a purificación por cristalización con disolvente como se explicará en más detalle más adelante. También pueden usarse otros procedimientos de cristalización, tales como cristalización por fusión.

30 El destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina puede someterse a destilación para obtener por separado ácidos grasos y ácidos de resina. Preferiblemente este destilado se devuelve al sistema de fraccionamiento de la refinería de talloil.

El álcali usado en la etapa d1) para destruir el exceso de ácido mineral puede ser amoníaco o un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.

35 La fase orgánica tratada con álcali antes de la etapa e1) puede someterse a una etapa de pretratamiento para retirar agua de la fase orgánica, preferiblemente llevada a cabo en un desgasificador a vacío.

Preferiblemente el fraccionamiento por evaporación de la etapa e1) se lleva a cabo en un evaporador de película fina o en una columna de destilación por vapor. El evaporador de película fina o la columna de destilación por vapor pueden operar a una temperatura en el intervalo de 170°C a 290°C, preferiblemente 230°C a 270°C, y a una presión en el intervalo de 10 a 500 Pa, preferiblemente 20 a 500 Pa.

40 Preferiblemente el fraccionamiento por evaporación de la etapa f1) se lleva a cabo en un evaporador de recorrido corto. El evaporador de recorrido corto puede operar a una temperatura en el intervalo de 240°C a 300°C, preferiblemente 260°C a 280°C, y a una presión de 50 Pa como máximo, preferiblemente 20 Pa como máximo, y más preferiblemente 10 Pa como máximo.

45 Preferiblemente los esteroides en el destilado rico en esteroides obtenido de la etapa f1) se someten sin tratamiento adicional a purificación por cristalización en la etapa g1).

En lo que sigue, el primer y segundo aspectos de la invención anteriores se describirán en más detalle.

Opción de procedimiento 1

El procedimiento según el primer aspecto de la invención (opción de procedimiento 1) incluye las siguientes etapas.

En esta opción primero se saponifica el alquitrán, y todos los jabones se acidulan de vuelta a los ácidos libres. Del jabón del alquitrán acidulado, se evaporan primero todos los compuestos vaporizables usando un evaporador de recorrido corto, y después el destilado se fracciona para hacer una fracción rica en esteroides y una fracción rica en ácidos adecuada para procesamiento adicional. El riesgo de reesterificación de los componentes ácidos y alcoholes se minimiza usando el tiempo de residencia más corto posible en la primera etapa de destilación (donde pueden estar presentes trazas de catalizadores de esterificación) y también destilando los esteroides del primer residuo donde quedarán los catalizadores. Además, la reesterificación puede ser minimizada adicionalmente destruyendo las trazas de catalizador de esterificación, es decir, ácido mineral libre, en la alimentación de evaporación antes de la evaporación.

A) Saponificación del alquitrán

En la reacción de saponificación los ésteres incluidos en el alquitrán son hidrolizados para dar alcoholes libres y ácidos libres, ácidos que están en forma de sal. La saponificación se realiza por reacción con hidróxido de metal alcalino (NaOH, KOH o su mezcla) en agua (desprovista de codisolvente orgánico) a una temperatura entre 130°C y 220°C, preferiblemente entre 140°C y 215°C, más preferiblemente entre 150°C y 210°C, aún más preferiblemente entre 160°C y 205°C, incluso más preferiblemente entre 170°C y 200°C y lo más preferiblemente entre 170°C y 195°C. Para evitar la descomposición de los esteroides si la temperatura es 200°C o más, es ventajoso un tiempo de residencia corto para la etapa de saponificación, preferiblemente 30 minutos como máximo, más preferiblemente 20 minutos como máximo. Para facilitar la reacción de saponificación es posible usar un disolvente orgánico, especialmente un alcohol, como codisolvente, pero habitualmente esto no es práctico económicamente, debido a la necesidad de recuperación del disolvente antes de las etapas de procedimiento posteriores. Los disolventes preferidos incluyen etanol, propanol y cetonas, tales como metiletilcetona, y mezclas de los mismos. Añadir un disolvente orgánico, por lo tanto, hace al procedimiento más complicado y más caro, lo que es debido también a las pérdidas de disolvente. Cuando se usa un codisolvente orgánico el intervalo de temperatura adecuado para la saponificación es p.ej. entre 80 y -100°C, o en el punto de ebullición de un sistema no presurizado.

B) Acidulación del alquitrán saponificado

Se mezcla una cantidad suficiente de un ácido mineral, preferiblemente una disolución de ácido sulfúrico, con el alquitrán saponificado a una temperatura de preferiblemente al menos 80°C. Las fases orgánica y acuosa formadas se separan por gravitación o centrifugación, y la fase acuosa, que contiene sulfato de sodio, se descarga. La cantidad de ácido sulfúrico añadida debe ser tal que el pH de la fase acuosa sea 4,0 como máximo, preferiblemente entre 1,5 y 4,0, más preferiblemente de 1,5 a menos que 4,0, y lo más preferiblemente entre 3,0 y 3,5. Esto significa que prácticamente todos los ácidos orgánicos están en forma de ácido libre. La separación de fases es rápida.

Opcionalmente la fase orgánica puede lavarse sin embargo con agua después de haber descargado la disolución de sal, a fin de retirar residuos de ácido mineral de la mezcla de reacción. Sin embargo, esta etapa es habitualmente algo más difícil que la separación de la disolución de sal, porque la fase acuosa, que contiene solamente una pequeña cantidad de sales, tiene una mayor tendencia a formar una emulsión. La razón para esto es que los esteroides actúan como emulsionantes, mientras que las sales ayudan a romper la emulsión. También, las diferencias de densidad de las fases son mucho más pequeñas cuando hay menos sal en la fase acuosa, lo que también hace a la separación de fases más difícil y por lo tanto refuerza la emulsión.

Alternativamente, o además del lavado con agua, la fase orgánica puede tratarse opcionalmente con amoníaco o hidróxido de metal alcalino para destruir el exceso de ácido mineral libre. Para obtener rendimientos máximos en la recuperación de ácido es necesario evitar añadir cantidades extra de base, para que solamente se neutralice el ácido mineral libre a su forma de sal e inhibir de este modo su efecto catalítico sobre la reesterificación de alcoholes y ácidos grasos y de resina. La cantidad correcta de hidróxido a ser añadida puede calcularse por ejemplo en base a la titulación del alquitrán saponificado acidulado.

C) Fraccionamiento del alquitrán saponificado acidulado por evaporación de recorrido corto y evaporación de película fina para formar una fracción rica en ácidos y una fracción rica en esteroides

C1) Evaporación de recorrido corto de ácidos y esteroides

La siguiente etapa en el procedimiento es la evaporación de toda la materia vaporizable del alquitrán saponificado acidulado en un evaporador de recorrido corto. Evaporando tanto los ácidos como los esteroides en la primera etapa de evaporación, los esteroides son retirados del alquitrán saponificado acidulado que contiene trazas de ácido mineral (que funcionan como catalizador de reesterificación), y de este modo la reesterificación puede ser evitada o al menos minimizada. Además debe usarse un evaporador de recorrido corto en esta evaporación porque, en un evaporador de recorrido corto, el tiempo de residencia del material a alta temperatura es muy corto, por tanto el peligro de reesterificación de ácidos y alcoholes -cuando puedan estar presentes aún trazas de cantidades catalíticas de ácido mineral- se minimiza. La temperatura en esta evaporación está entre 240-300°C, preferiblemente

entre 260-280°C, y el vacío es 50 Pa como máximo, preferiblemente 20 Pa como máximo y más preferiblemente 10 Pa como máximo.

C2) Fraccionamiento del destilado de C1 para producir una fracción que contiene ácidos y una fracción rica en esteroides

5 Después de la evaporación de recorrido corto la siguiente etapa del procedimiento es separar ácidos grasos y de resina del destilado de recorrido corto. Esto tiene lugar por destilación fraccionada, usando bien un evaporador de película fina equipado con una construcción que mejora la eficacia de fraccionamiento (p.ej., una columna de rectificación o un condensador parcial) o bien con fraccionamiento por destilación por vapor en una columna de destilación por vapor. El destilado (fracción Z) contiene los ácidos y el residuo es la fracción rica en esteroides
10 (fracción Y). La temperatura en esta evaporación está entre 170-290°C, preferiblemente entre 230-270°C, y el vacío formado está entre 10-50 Pa. Si se usa un sistema que incluye una columna de rectificación la presión en la cabeza de la columna será aproximadamente 20-500 Pa. En esta etapa de fraccionamiento no debe usarse un evaporador de recorrido corto, porque no puede usarse una columna de rectificación ni un condensador parcial en conexión con él. El efecto de fraccionamiento de un evaporador de recorrido corto es insuficiente para esta etapa de
15 fraccionamiento.

El rendimiento de los ácidos en la fracción Z y por tanto una concentración aumentada de esteroides en la fracción Y es posible usando más etapas de separación teóricas. Esto puede conseguirse p.ej. usando una columna de fraccionamiento más eficaz.

20 También es posible destilar en alambique una fracción menor de Y y combinar los dos destilados obtenidos para formar la fracción rica en ácido, mientras que el residuo es la fracción rica en esteroides. Se prefiere incluso más destilar en alambique una fracción menor de Y y una fracción mayor de Z y combinar ambos de estos destilados para formar la fracción rica en ácidos y ambos de estos residuos para formar la fracción rica en esteroides.

D) Procesamiento adicional de fracciones materiales de C2

25 D1) Lo más preferido es integrar la fracción Z obtenida en una planta de destilación de talloil. La fracción de ácidos recuperada puede ser devuelta fácilmente a las columnas de destilación de ácidos para purificación adicional a fracciones de ácidos grasos y de resina.

D2) Los esteroides de la fracción Y rica en esteroides se someten a purificación usando procedimientos de cristalización convencionales, tal como cristalización con disolvente.

30 La purificación de los esteroides tiene lugar preferiblemente por cristalización con disolvente. Es ventajoso usar una mezcla de disolventes que tiene una composición de 65-75% en peso de metiletilcetona, 5-20% en peso de metanol y 5-15% en peso de agua, especialmente cuando la materia prima original se obtiene de talloil bruto que contiene extractivos de madera dura (abedul). Esto es debido a componentes parecidos a esteroides, que tienden a interferir con la purificación de esteroides.

35 En el caso de que el origen sea madera blanda pura, hay una selección mucho más amplia de posibles disolventes de cristalización, tales como mezclas de hidrocarburo/opcionalmente alcohol/opcionalmente agua, o etanol. Las composiciones óptimas para la cristalización de esteroides son bien conocidas en la técnica anterior. Un disolvente de cristalización preferido incluye hidrocarburo:alcohol inferior:agua en la siguiente relación de pesos: 1,5-5:0-0,5:0-1, preferiblemente 1,5-3,5:0,03-0,35:0-1. El disolvente de hidrocarburo puede ser hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano o una mezcla de los mismos. Un alcohol preferido es el metanol.

40 El esteroil obtenido de la cristalización puede someterse, si se desea, a una segunda cristalización. Preferiblemente las aguas madres de la segunda cristalización se utilizan en la siguiente primera cristalización para obtener buenos rendimientos.

Opción de procedimiento 2

45 El procedimiento según el segundo aspecto de la invención (opción de procedimiento 2) incluye las siguientes etapas.

En esta opción primero se saponifica el alquitrán y los jabones liberados se acidulan de vuelta a los ácidos libres. Las trazas de ácidos minerales libres presentes en el jabón de alquitrán acidulado se destruyen después usando hidróxido de metal alcalino o amoníaco, a fin de minimizar el riesgo de reesterificación y por lo tanto asegurar que los ácidos minerales están en forma de sal inactiva.

50 Después de esto se destila de la mezcla una fracción que contiene ácidos grasos y de resina usando un evaporador de película fina equipado con una construcción que mejora la eficacia de fraccionamiento (p.ej., un condensador parcial o preferiblemente una columna de fraccionamiento), o por fraccionamiento por destilación por vapor en una columna de destilación por vapor. Después de esto se evapora una fracción rica en esteroides del residuo previo usando un evaporador de recorrido corto.

El procesamiento adicional y purificación de las fracciones de ácidos y esteroides tiene lugar de la manera correspondiente descrita en la opción de procedimiento 1.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención en más detalle. En esta memoria descriptiva los porcentajes se refieren a % en peso a menos que se especifique otra cosa.

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1A Opción de procedimiento 1

Pretratamiento de alquitrán de talloil y destilación posterior de ácidos grasos y esteroides

10 Saponificación y acidulación: 100 kg de alquitrán de talloil obtenido de una planta de destilación de CTO (talloil bruto) de una fábrica de pulpa escandinava (contenido de esteroil total 11,0%, de los cuales esteroides libres 3%) se calentó y se añadió a un reactor de presión. Al alquitrán se añadieron 13,5 kg de NaOH al 50%, se elevó la temperatura hasta 165°C durante 1,5 horas (buena mezcla). Después, el análisis de la reacción mostró que el contenido de esteroides libres era 10,9%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 100°C y se mezclaron en ella 29 kg de ácido sulfúrico (9 kg de ácido sulfúrico concentrado añadido a 20 kg de agua). Después de haber detenido la mezcla, la fase orgánica se separó fácilmente de la fase acuosa. La fase acuosa descargada tenía un pH de 3,5, mostrando que la acidulación fue exitosa.

15 Destilación: El alquitrán desesterificado obtenido se fraccionó después mediante un evaporador de recorrido corto (SPE) y evaporador de película fina (TFE) como sigue:

20 Diseño de evaporador: Las evaporaciones se realizaron usando una construcción combinada de recorrido corto y película fina. El material de alimentación se condujo primero a través de un desgasificador a vacío para retirar el agua residual como etapa de pretratamiento a la destilación. Después se alimentó a un evaporador de recorrido corto (UIC KD10), desde el que el destilado fue directamente al evaporador de película fina, que estaba equipado con un condensador parcial. Las condiciones de operación fueron:

	Temperatura	Presión
Desgasificador de alimentación	140°C	300 Pa
SPE	270°C	10 Pa
SPE, Condensador interno	90°C	
TFE	240°C	40 Pa
Condensador parcial	230°C	

La velocidad de alimentación fue 10 kg/h. De este diseño de evaporador se obtuvieron tres fracciones:

- X Residuo de la evaporación de recorrido corto
- 25 Y Residuo del sistema película fina/condensador parcial (fracción rica en esteroides)
- Z Destilado del sistema película fina/condensador parcial (principalmente ácidos)

Caracterización de las fracciones

	X	Y	Z
Fracción/alimentación (peso/peso en %)	32,6	47,7	19,7
Contenido de esteroides libres (peso/peso en %)	0,6	21,0	1,7

30 Por tanto, se recuperó en las tres fracciones el 96,8% de los esteroides libres en la alimentación. Esto indica que solamente ocurrieron cantidades menores de pérdidas debidas a retroesterificación de esteroides o degradación de esteroides. Además, usando este diseño, el 95% de los esteroides recuperados fueron a la fracción Y, de la que pueden ser aislados usando cristalización con disolvente.

El valor ácido de la fracción Z fue 161 mg KOH/g. Esto muestra que la fracción es una materia prima excelente para la recuperación de ácidos grasos y de resina, especialmente devolviéndola de vuelta al sistema de fraccionamiento de la refinería de talloil.

35 Se podría obtener un rendimiento aún más mejorado tanto de ácidos como de esteroides usando una columna de

fraccionamiento más eficaz en lugar del condensador parcial.

- 5 Si se hubiera usando en este Ejemplo alquitrán de talloil de una fábrica de pulpa que usara solamente madera de pino como materia prima, el contenido de esteroides en la fracción Y rica en esteroides habría sido significativamente más alto, probablemente 50-60% en peso, porque la concentración de esteroides en la parte no saponificable de los extractivos en tal material es significativamente más alta que en una materia prima de abedul/pino mixta usada en este ejemplo.

Ejemplo 1B Opción de procedimiento 1

- 10 La saponificación y la acidulación se llevaron a cabo de una manera similar a la del ejemplo anterior. Después de la acidulación se añadieron 0,15 kg/100 kg de alquitrán de NaOH al 50% a la fase orgánica para destruir las posibles cantidades traza de ácidos minerales libres que pudieran catalizar posibles reacciones de reesterificación.

La configuración de destilación y las condiciones de destilación fueron similares a las del ejemplo 1A.

El procedimiento produjo las fracciones de destilado y residuo caracterizadas como sigue:

Caracterización de las fracciones

	X	Y	Z
Fracción/alimentación (peso/peso en %)	33,9	47,2	18,9
Contenido de esteroides libres (peso/peso en %)	0,5	21,5	1,8

El valor ácido de la fracción Z fue 159 mg KOH/g.

- 15 La conclusión es que los resultados globales en ambos procedimientos, versiones 1A y 1B de la opción de procedimiento 1, son casi idénticos. Debido a un corto tiempo de residencia de la primera evaporación, no es muy esencial hacer la neutralización de la posible cantidad en exceso del ácido mineral catalizador de esterificación. Sin embargo, si por alguna razón (p.ej. baja velocidad de destilación) el tiempo de residencia del material de alimentación a alta temperatura se prolonga, la neutralización reduce obviamente la velocidad de reesterificación, y
20 por tanto reduce el peligro de pérdidas de rendimiento.

- 25 Si el reactivo de neutralización (disolución de NaOH) se usa en cantidades en exceso (es decir, más que las cantidades necesitadas para la neutralización del ácido mineral), esto conduce a una saponificación parcial de los ácidos orgánicos. En el procedimiento de estos ejemplos, estos ácidos saponificados permanecerían en la fracción X, de la que sería posible liberarlos y recuperarlos por procedimientos de acidulación, separación de la fase acuosa, y evaporación. La acidulación y separación de la fase acuosa son análogos al procedimiento usado en la etapa de procedimiento después de la saponificación con NaOH de este ejemplo. La evaporación de los ácidos así liberados se realiza p.ej. usando un evaporador de película fina, a las temperaturas aplicadas típicamente en evaporaciones de ácidos grasos y de resina.

Ejemplo 2 Opción de procedimiento 2

- 30 La saponificación y acidulación se realizaron de una manera similar a la del Ejemplo 1. Después de la acidulación y separación de la fase acuosa se añadieron a la fase de alquitrán 0,15 kg/100 kg de alquitrán original de NaOH al 50% para destruir cantidades traza de ácido mineral libre, que cataliza de lo contrario la reesterificación.

Destilación de los ácidos grasos y esteroides:

Se usó aquí el mismo equipo de evaporación del ejemplo 1, en una configuración diferente.

- 35 En este ensayo la alimentación fue la misma que en el Ejemplo 1 y se desgasificó de la misma manera justo antes del fraccionamiento por evaporación. Después, la fracción de ligeros se evaporó con el evaporador de película fina. La unidad de película fina estaba equipada con un condensador parcial para hacer la separación más fina. El residuo de esta primera evaporación se bombeó después al evaporador de recorrido corto, que lo separó en una fracción rica en esteroides y un residuo pesado.

40

Las condiciones de evaporación:

	Temperatura	Presión
Desgasificador de alimentación	140°C	300 Pa
TFE	240°C	180 Pa
Condensador parcial	170°C	
SPE	230°C	3 Pa
SPE, Condensador interno	90°C	

La velocidad de alimentación fue 10 kg/h.

Se obtuvieron las siguientes fracciones:

X fracción de ligeros (principalmente ácidos)

5 Y fracción rica en esteroides

Z residuo pesado

La distribución de las fracciones:

	X	Y	Z
Fracción/alimentación (peso/peso en %)	15,0	46,2	38,8
Contenido de esteroides libres (peso/peso en %)	0,1	22,0	1,2

10 Por tanto se recuperó el 97,6% de los esteroides libres en la alimentación en las tres fracciones. Esto indica que solamente ocurrieron cantidades menores de pérdidas debidas a retroesterificación de esteroides o degradación de esteroides. Además, usando este diseño, el 94,9% de los esteroides recuperados fueron a la fracción Y, de la que pueden ser aislados usando cristalización con disolvente.

El valor ácido de la fracción X fue 163 mg KOH/g. Esto muestra que la fracción es una materia prima excelente para la recuperación de ácidos grasos y de resina, especialmente devolviéndola de vuelta al sistema de fraccionamiento de la refinería de talloil.

15 En este ejemplo también, es posible aumentar el volumen de fracción de ácidos X y concentrar los esteroides en la fracción Y usando una configuración de rectificación más eficaz (una columna de fraccionamiento en lugar del condensador parcial).

Ejemplo 3 Ejemplo Comparativo

20 Ejemplo comparativo para la opción de procedimiento 2 - sin eliminar trazas de ácidos minerales libres antes de la evaporación.

Este ensayo se realizó de la misma manera que el Ejemplo 2, pero sin la etapa de destruir los ácidos minerales libres.

Se obtuvieron las siguientes fracciones:

X fracción de ligeros (principalmente ácidos)

25 Y fracción rica en esteroides

Z residuo pesado

La distribución de las fracciones:

	X	Y	Z
Fracción/alimentación (peso/peso en %)	13,3	44,5	42,1
Contenido de esteroides libres (peso/peso en %)	0,1	20,3	2,1

Según los datos analíticos se recuperó el 88% de los esteroides originales en la alimentación en la fracción de destilado en la primera etapa de destilación, de la que la cantidad de 95% se destiló en la fracción rica en esteroides en la segunda etapa. El valor ácido de la fracción X fue 160.

- 5 En el Ejemplo 2 el rendimiento global de los esteroides libres en la segunda fracción de destilado (Y) fue más alto que en el Ejemplo 3, donde no se destruyeron los ácidos minerales. Esto es debido a la presencia de trazas de ácidos minerales libres que funcionan como catalizador de esterificación en el Ejemplo 3. Los resultados muestran el efecto de minimizar la reesterificación. En el ejemplo 1A el rendimiento de los esteroides fue bueno aunque el ácido mineral libre no se destruyó. Esto es debido al muy corto tiempo de residencia en el evaporador de recorrido corto, y
- 10 además, a que los esteroides ya fueron destilados en la primera etapa de destilación, y el tiempo de contacto con los catalizadores de reesterificación, que permanecen en el primer residuo, se acortó de este modo.

Ejemplo 4

- 15 Se disolvieron 100 g de la fracción Y del ejemplo 1A llevándolos a reflujo en 100 g de una mezcla de disolventes, que contenía 70% en peso de metiletilcetona, 25% de metanol y 5% de agua. Después de la disolución los esteroides fueron cristalizados enfriando lentamente la mezcla hasta 20°C. Los esteroides cristalizados se filtraron mediante un embudo de Buchner y se lavaron con una mezcla de disolventes de la misma composición. La pureza de los cristales fue 94%, y el rendimiento 75% del contenido de esteroides en la fracción Y.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recuperar ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 a) saponificar el alquitrán de talloil con un álcali para hidrolizar los ésteres incluidos en el alquitrán a alcoholes libres y ácidos orgánicos en forma de sal,
 - b) acidular el alquitrán saponificado con un ácido mineral para convertir los ácidos orgánicos en forma de sal en ácidos orgánicos libres y formar una fase orgánica y una fase acuosa,
 - c) separar la fase acuosa de la fase orgánica,
 - 10 d) fraccionar por evaporación la fase orgánica para obtener un destilado rico en esteroides, ácidos grasos y ácidos de resina,
 - e) fraccionar por evaporación el destilado para obtener una fracción de colas rica en esteroides, y un destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina, y
 - f) someter los esteroides en la fracción de colas rica en esteroides a purificación por cristalización.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la fase orgánica se trata con un álcali para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde la fase orgánica se trata con un álcali en una cantidad superior a la necesitada para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado, dando como resultado una saponificación parcial de los ácidos grasos y ácidos de resina, siendo obtenidos los ácidos grasos y ácidos de resina en la fracción de colas del fraccionamiento por evaporación en la etapa d).
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la fracción de colas se somete a acidulación, separación de la fase acuosa y fraccionamiento por evaporación para obtener una fracción rica en ácidos grasos y ácidos de resina.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa d) se lleva a cabo en un evaporador de recorrido corto.
- 25 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa e) se lleva a cabo en un evaporador de película fina.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el evaporador de película fina incluye una columna de rectificación.
8. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, en donde el evaporador de película fina opera a una temperatura en el intervalo de 170°C a 290°C, preferiblemente 230°C a 270°C, y a una presión en el intervalo de 10 a 500 Pa, preferiblemente 20 a 500 Pa.
- 30 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa e) se lleva a cabo en una columna de destilación por vapor.
10. Un procedimiento para recuperar ácidos grasos, ácidos de resina y esteroides a partir de alquitrán de talloil, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 35 a1) saponificar el alquitrán de talloil con un álcali para hidrolizar los ésteres incluidos en el alquitrán a alcoholes libres y ácidos orgánicos en forma de sal,
 - b1) acidular el alquitrán saponificado con un ácido mineral para convertir los ácidos orgánicos en forma de sal en ácidos orgánicos libres y formar una fase orgánica y una fase acuosa,
 - c1) separar la fase acuosa de la fase orgánica,
 - 40 d1) tratar la fase orgánica con un álcali para destruir el exceso de ácido mineral usado para acidular el alquitrán saponificado,
 - e1) fraccionar por evaporación la fase orgánica tratada con álcali para obtener un destilado rico en ácidos grasos y ácidos de resina y una fracción de colas rica en esteroides,
 - f1) fraccionar por evaporación la fracción de colas para obtener un destilado rico en esteroides, y
 - 45 g1) someter los esteroides en el destilado rico en esteroides a purificación por cristalización.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa e1) se lleva a

cabo en un evaporador de película fina.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde el evaporador de película fina incluye una columna de rectificación.

5 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en donde el evaporador de película fina opera a una temperatura en el intervalo de 170°C a 290°C, preferiblemente 230°C a 270°C, y a una presión en el intervalo de 10 a 500 Pa, preferiblemente 20 a 500 Pa.

14. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa e1) se lleva a cabo en una columna de destilación por vapor.

10 15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde el fraccionamiento por evaporación de la etapa f1) se lleva a cabo en un evaporador de recorrido corto.