

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 331**

51 Int. Cl.:

C11B 3/00 (2006.01)

C11B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2013** **PCT/US2013/069853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014** **WO14078387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2013** **E 13808288 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 2920288**

54 Título: **Procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites**

30 Prioridad:

13.11.2012 US 201261725598 P

15.03.2013 US 201361793727 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2019

73 Titular/es:

RRIP, LLC (100.0%)
4400 East University Avenue
Des Moines, IA 50327, US

72 Inventor/es:

DASARI, MOHAN PRASAD, A. y
KNOX, KIDRON, JOEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 331 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 de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites.

Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general, a la eliminación y recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites y, específicamente, a un procedimiento de tratamiento de grasas y aceites de alto contenido en ácidos grasos libres para recuperar ácidos grasos libres en el que el procedimiento recupera una gran cantidad de ácidos grasos libres, mientras que tiene una baja pérdida de aceite neutro.

Antecedentes

- 10 Algunas grasas y aceites contienen un alto contenido de ácidos grasos libres, que incluyen, pero no se limitan a, aceite de maíz y grasas y aceites de desecho. Como se conoce generalmente en la técnica, las grasas y aceites que contienen un alto porcentaje de ácidos grasos libres son indeseables. Por ejemplo, los ácidos grasos libres disminuyen la estabilidad oxidativa del aceite. Los procedimientos anteriores incluyen la refinación de los aceites crudos, que generalmente resultan en un aceite de bajo contenido en ácidos grasos libres. Los aceites crudos, que
15 tienen un bajo contenido en ácidos grasos libres, se purifican convirtiendo los ácidos grasos en jabones usando productos cáusticos o alcalinos y luego separando los jabones de ácidos grasos libres, comúnmente conocidos como borra de neutralización, del aceite. La borra de neutralización se trata luego como un producto de desecho o se usa para la alimentación de animales y la fabricación de jabón. Estos procedimientos no logran capitalizar el potencial de los ácidos grasos libres como un producto valioso dentro de la industria de grasas y aceites. Por
20 ejemplo, los ácidos grasos libres recuperados se pueden usar en suplementos de grasa para alimentos y para fabricar productos industriales. Además, los procedimientos anteriores conducen a la formación de una emulsión que atrapa aceite neutro, produciendo de este modo una alta pérdida de aceite neutro. La pérdida de aceite neutro se exagera en el caso de grasas y aceites de desecho debido a la presencia de un alto contenido de ácidos grasos libres. Esto es problemático porque el aceite neutro es un producto valioso. De acuerdo con lo anterior, un
25 procedimiento ideal minimizará la pérdida de aceite neutro.

- Como se ha indicado anteriormente, las grasas y aceites con alto contenido de ácidos grasos libres pueden incluir aceite de maíz y grasas y aceites de desecho. Por ejemplo, el aceite de maíz, que incluye, pero no se limita, al
aceite de maíz que se produce como un subproducto de una planta de producción de etanol, puede incluir al menos
4% de ácidos grasos libres en peso. Otras grasas y aceites con alto contenido de ácidos grasos libres incluyen la
30 grasa con alto contenido ácido de las plantas de cerdo, el sebo con alto contenido ácido de las plantas de carne reses y la grasa para freír de desecho. Además, un subproducto de la producción de biodiesel puede incluir grasas y aceites sin reaccionar con alto contenido de ácidos grasos libres. En general, todas estas grasas y aceites son no comestibles, industriales y se encuentran en grasas y aceites de grado secundario o terciario. Pueden tener un contenido de ácidos grasos libres de hasta el 90%. Al procesar estas grasas y aceites para recuperar los ácidos
35 grasos libres, se obtienen al menos dos productos valiosos: aceite neutro y ácidos grasos libres. Además, otras impurezas que se eliminan en el procedimiento pueden ser productos valiosos.

- Se han realizado intentos previos para eliminar ácidos grasos libres del aceite, particularmente aceite en bruto que tiene un bajo contenido en ácidos grasos libres. Estos procedimientos tienen inconvenientes. En particular, estos
40 procedimientos no tienen éxito cuando se eliminan los ácidos grasos libres del material de partida que tiene un alto contenido de ácidos grasos libres. Por ejemplo, los procedimientos son ineficaces cuando se recuperan los ácidos grasos libres del aceite de maíz producido en una planta de producción de etanol y las grasas y aceites de desecho. A menudo, estos procedimientos incluyen añadir álcali al aceite para crear jabones de ácidos grasos libres. Sin embargo, la adición de álcali a las grasas y aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres da como
45 resultado una emulsión. La emulsión incluye jabones de ácidos grasos y aceite neutro y se debe procesar más para eliminar estas sustancias valiosas. Alternativamente, si la emulsión no se procesa, la recuperación de ambos los ácidos grasos y el aceite neutro se reducirá, lo que resultará en la pérdida de productos valiosos. Además, debido a que los intentos anteriores de eliminar los ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites están dirigidos a refinar el petróleo crudo, los procedimientos no capturan los ácidos grasos libres como un producto valioso.

- En un ejemplo, la Memoria de Patente del Reino Unido No. 427,680 divulga un procedimiento para refinar aceites y
50 grasas vegetales y animales. La invención descrita en este documento se refiere a la separación de los jabones de ácidos grasos formados por ácidos grasos libres y cáustico. El procedimiento divulgado aborda el problema de una emulsión por tratamiento con una solución alcohólica de sales suficientemente concentradas para evitar que la mayoría del aceite se disuelva. Las sales eficaces incluyen sales de metales alcalinos tales como sulfato de sodio, cloruro, nitrato, formiato, y acetato. La referencia sostiene que las sales evitan que el aceite neutro se disuelva en la
55 solución alcohólica. Un procedimiento similar se describe en la Memoria de Patente del Reino Unido No. 1,391,906, que se divulga un procedimiento para la eliminación de ácidos grasos de aceites de glicéridos. El procedimiento incluye mezclar el aceite con una solución alcalina acuosa que incluye alcohol polivalente y sal sulfonato.

En otro procedimiento, la Memoria de Patente del Reino Unido No. 430,381 se dirige a la recuperación de solventes empleados durante la refinación de aceites y grasas. La referencia divulga el procedimiento de neutralización del aceite para producir borra de neutralización y secar los jabones de ácidos grasos al vacío antes de añadir alcohol a los jabones de ácidos grasos. La adición del alcohol a la borra de neutralización seco forma tres capas: aceite neutro, jabón y una capa de emulsión. La capa de emulsión se debe procesar para eliminar los jabones. Este procedimiento es ineficiente, ya que requiere las etapas de secado de los jabones de ácidos grasos y el procesamiento de la emulsión.

Otro procedimiento, divulgado en la Memoria de Patente del Reino Unido No. 596,871, está dirigido a la refinación de aceites y grasas de glicéridos vegetales, particularmente aceite de semilla de algodón. El petróleo crudo que tiene un bajo contenido en ácidos grasos libres se neutraliza en presencia de bajas concentraciones de alcohol. El procedimiento divulgado en este documento es particularmente aplicable a los aceites que tienen un alto contenido de sustancias no grasas, una cantidad considerable de colorantes y un contenido de ácidos grasos libres en torno al 1-2%. De acuerdo con lo anterior, el procedimiento no es adecuado para grasas y aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres y/o bajas cantidades de sustancias no grasas y colorantes. Específicamente, el procedimiento divulgado en este documento resulta en una mayor pérdida de aceite neutro a medida que aumenta el contenido de ácidos grasos libres.

Otra referencia, la Patente de los Estados Unidos No. 6.399,802 proporciona un procedimiento para la acidulación del jabón. El procedimiento incluye añadir tanto un alcohol monohídrico a borra de neutralización para disminuir su viscosidad como un ácido fuerte que hidroliza los jabones de ácidos grasos. Los ácidos grasos acidulados se pueden convertir luego en ésteres usando el alcohol ya presente en la solución, así como los catalizadores ya presentes en la solución. Los alcoholes efectivos incluyen isopropanol, n-propanol, alcohol isoamílico y aceite de fusel.

Ninguno de los procedimientos anteriores proporciona un medio eficaz para recuperar los ácidos grasos libres encontrados en grasas y aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres. Además, los procedimientos descritos anteriormente no dan como resultado cantidades bajas de pérdida de aceite neutro, particularmente a medida que aumenta el contenido de ácidos grasos libres. Además, ninguno de los procedimientos anteriores se puede integrar fácilmente en una planta de producción de etanol o capitalizar los productos y subproductos asociados con los mismos.

Los aceites vegetales crudos que son de calidad alimentaria tienen por lo general un contenido de ácidos grasos libres de aproximadamente 1% además de otras impurezas no oleosas. Estos aceites vegetales, cuando se refinan a través de la refinación alcalina tradicional, darán como resultado la pérdida del procedimiento o la pérdida de aceite neutro debido a la unión física y química del aceite con los coproductos que se generan en el procedimiento. Aunque la pérdida de aceite neutro varía con los diferentes procedimientos, existen algunas ecuaciones empíricas generalmente aceptadas que son usadas por los productores para ayudar a estimar la pérdida de aceite neutro. Los procedimientos oficiales Ca 9f-57 y Ca-9a-52 de American Oil Chemists' Society (AOCS) forman la base para calcular la pérdida de aceite neutro debido al procesamiento y la inevitable pérdida debida a la presencia de ácidos grasos libres, fosfátidos y otras impurezas. L. Strecker et al. desarrolló una ecuación específica para la pérdida del procedimiento durante la refinación con álcali del aceite de maíz en bruto. De acuerdo con esta fórmula dada, la pérdida de aceite neutro para la refinación con álcali de aceite de maíz en bruto con un contenido de ácido graso libre del 12% es aproximadamente el 11%, además de la inevitable pérdida debida a la eliminación de ácidos grasos libres, impurezas, etc. El aceite de maíz tiene un 4% del contenido de ácido graso libre puede tener una pérdida de aceite neutro en torno al 4,5%, además de la inevitable pérdida debida a la eliminación de ácidos grasos libres, impurezas, etc. Los procedimientos anteriores proporcionan el principio de que a medida que aumenta el contenido de ácidos grasos libres, también lo hace la pérdida de aceite neutro, tal como el ejemplo inmediatamente anterior.

De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad en la técnica de un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres y otras impurezas de grasas y aceites con alto contenido de ácidos grasos libres. El procedimiento debería tener la menor pérdida de aceite neutro posible y debería recuperar la mayor cantidad posible de ácidos grasos libres del aceite neutro para maximizar el valor de ambos productos. Además, el procedimiento debe eliminar otras impurezas de los materiales de partida, incluyendo, pero no se limitan a, carotenoides, fitoesteres, tocoferoles, fosfolípidos y ceras. Dicho procedimiento se debe integrar fácilmente en una planta de producción de etanol aprovechando los productos y subproductos asociados con el mismo.

Sumario de la invención

Se proporcionan procedimientos para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites. En un primer procedimiento, las grasas y los aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres, tales como más del 4% en peso, se tratan con una mezcla que comprende un alcohol monohídrico acuoso para formar una fase oleosa de con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol. La mezcla también puede comprender un álcali. El alcohol monohídrico acuoso tiene una concentración de al menos aproximadamente 15% de alcohol en peso. La fase de alcohol se trata con un ácido, por ejemplo a un pH inferior a 6, para formar una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica, que incluye ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres entonces se pueden recuperar, tal como por secado, incluyendo mediante evaporación o destilación. La fase oleosa con bajo contenido en ácido graso

libre se puede tratar adicionalmente con un ácido, un alcohol monohídrico, un alcohol monohídrico acuoso, agua o una combinación de los mismos para eliminar los jabones de ácidos grasos libres residuales. Si se recupera opcionalmente, los jabones de ácidos grasos libres residuales se pueden añadir a la fase de alcohol para el tratamiento con ácido.

- 5 Los alcoholes monohídricos usados en dicho procedimiento pueden incluir metanol, metanol acuoso, etanol, etanol acuoso, propanol, propanol acuoso, isopropanol, isopropanol acuoso, butanol, butanol acuoso, isobutanol, isobutanol acuoso, pentanol, pentanol acuoso y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el alcohol puede ser un etanol acuoso que incluye aproximadamente un 15-55% de etanol en peso. El tratamiento de grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol monohídrico y un álcali puede ocurrir a aproximadamente 25 a 75 grados centígrados, tal como a 65 grados centígrados, y a aproximadamente la presión atmosférica. El ácido puede incluir ácido carbónico, que se forma mediante el tratamiento de la fase de alcohol con dióxido de carbono, tal como el dióxido de carbono producido como un subproducto de la producción de etanol. Otros ácidos pueden incluir ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico y combinaciones de los mismos. Las grasas y aceites apropiados para el procedimiento pueden incluir, pero no se limitan a, grasas de desecho, aceites de desecho, aceite de cocina usado, grasa con alto contenido de ácido de calidad blanca, sebo con alto contenido de ácido, aceite de maíz y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las grasas y aceites se pueden procesar además para eliminar adicionalmente las impurezas. En una realización, las grasas y aceites se pueden tratar primero con una mezcla que comprende un alcohol y un ácido. En algunas realizaciones, el procedimiento de la presente invención da como resultado una pérdida de aceite neutro de menos del 10%, tal como menos del 7%, 3% o, preferiblemente, menos del 2%.

- En otro procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites, las grasas y aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres se tratan con una mezcla que consiste esencialmente en un alcohol acuoso y un álcali para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol. El alcohol acuoso puede tener una concentración de al menos aproximadamente 15% de alcohol en peso. La fase de alcohol se puede tratar con ácido para formar una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica, que incluye ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres se recuperan luego de la fase de alcohol lipídica.

- También se proporciona un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres del aceite de maíz que tiene un contenido de ácidos grasos libres de al menos 4%. El aceite de maíz se trata con una mezcla que comprende un alcohol acuoso y un álcali para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol. El alcohol acuoso se selecciona del grupo que consiste en metanol acuoso, etanol acuoso, propanol acuoso, isopropanol acuoso, butanol acuoso, isobutanol acuoso, pentanol acuoso y combinaciones de los mismos. Además, el alcohol acuoso tiene una concentración que comprende al menos aproximadamente 15% de alcohol en peso. En una realización, el alcohol monohídrico acuoso es etanol acuoso que comprende aproximadamente 15-55% de etanol en peso. El álcali puede incluir, pero no se limita a, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio, amida de sodio, amoníaco y combinaciones de los mismos. La fase de alcohol se puede tratar con ácido para formar una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica. El ácido puede incluir, pero no se limita a, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico y ácido carbónico. El ácido carbónico se puede formar mediante el tratamiento de la fase de alcohol con dióxido de carbono. Los ácidos grasos se recuperan de la fase de alcohol lipídica.

- Además, se proporciona un procedimiento para recuperar ácidos grasos libres del aceite de maíz producido en una planta de producción de etanol. El procedimiento incluye recolectar aceite de maíz producido en una planta de producción de etanol y tener un contenido de ácido graso libre de al menos 4%. El aceite de maíz se trata con una mezcla que comprende un etanol acuoso que tiene una concentración de al menos 15% de etanol en peso y un álcali. La fase de alcohol comprende jabones de ácidos grasos libres y se puede tratar con ácido. De acuerdo con lo anterior, se forman una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica. La fase de alcohol lipídica comprende ácidos grasos, que luego se pueden recuperar.

- En otro procedimiento similar más de recuperación de ácidos grasos libres del aceite de maíz producido en una planta de producción de etanol y que tiene un contenido de ácido graso libre de al menos 4%, el aceite de maíz se trata con una mezcla que comprende un etanol acuoso que tiene una concentración de al menos aproximadamente un 15% de etanol en peso y un álcali para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol. La fase de alcohol se puede tratar con dióxido de carbono para formar una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica. La fase de alcohol lipídica comprende ácidos grasos libres que se pueden recuperar.

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es un diagrama de flujo según uno o más ejemplos de una primera realización de un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo según uno o más ejemplos de una segunda realización de un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites de la presente invención en el que las grasas y aceites se tratan primero con un alcohol y un ácido para eliminar las impurezas en las grasas y aceites.

La figura 3 es un diagrama de flujo según uno o más ejemplos de una tercera realización de un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites de la presente invención en el que se enfría aceite con bajo contenido de ácidos grasos libres y se centrifuga para eliminar ácidos grasos residuales de jabones, ceras, e insaponificables.

- 5 La figura 4 es un diagrama de flujo según uno o más ejemplos de una cuarta realización de un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites de la presente invención en el que el procedimiento tiene lugar en una planta de producción de etanol para recuperar ácidos grasos libres de aceite de maíz y también aprovecha otros productos de la producción de etanol, incluyendo etanol acuoso y dióxido de carbono.

10 Descripción detallada

La siguiente es una descripción detallada de realizaciones de un procedimiento **100**, para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites. Las grasas y los aceites susceptibles de tal procedimiento pueden incluir, pero no se limitan a, aceite de maíz, tales como el aceite de maíz producido en una planta de etanol, grasa de alto contenido ácido, sebo de alto contenido ácido, sebo blanqueable de lujo, sebo de lujo, sebo A, sebo principal, sebo especial, sebo especial, sebo No. 2, grasa amarilla, aceites/grasas de flotación de corrientes de aguas residuales de plantas de procesamiento de animales, corrientes de ácidos grasos de plantas de biodiesel, aceites de borra de neutralización acidulados y grasa para freír de desechos. Estas grasas y aceites son generalmente incomedibles. Además, las grasas y los aceites que se han vuelto rancios y no se pueden vender, al menos en parte debido al contenido de ácidos grasos libres, se pueden someter a este procedimiento para crear productos valiosos y vendibles. Los procedimientos divulgados tienen la ventaja de ser simples pero altamente efectivos en la recuperación de ácidos grasos libres mientras minimizan la pérdida de aceite neutro y la formación de emulsión. Además, en algunas realizaciones, los procedimientos divulgados tienen el beneficio de capitalizar los productos y subproductos de una planta de producción de etanol. De acuerdo con lo anterior, un uso del procedimiento **100** divulgado es para la recuperación de ácidos grasos libres del aceite de maíz y particularmente aceite de maíz obtenido como un subproducto de la producción de etanol. Para facilitar la explicación y la comprensión, la siguiente descripción detallada e ilustraciones a menudo se refieren al procedimiento para el uso con aceite de maíz. Se debe apreciar que el procedimiento **100** de la presente invención se puede el uso con cualquier grasa y aceite de origen animal o vegetal.

Con referencia a la figura 1, se proporciona un procedimiento **100** para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites. Como se muestra en el bloque **102**, el procedimiento comienza con el tratamiento de grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol y un álcali. En la realización ilustrada, el alcohol es un alcohol acuoso. El alcohol, preferiblemente alcohol acuoso, se denomina solvente. Como se mencionó anteriormente y se explica con más detalle a continuación, el alcohol es ventajoso para efectuar la separación de una fase **118** de alcohol y, en algunas realizaciones, jabones de ácidos grasos residuales, a partir de una fase **106** oleosa de bajo contenido en ácidos grasos libres. El álcali es ventajoso para convertir ácidos grasos libres a jabones de ácidos grasos libres. El tratamiento da como resultado una fase **106** oleosa de bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase **118** de alcohol. Los ácidos grasos libres también se pueden extraer de grasas y aceites en bruto usando alcoholes acuosos solos. Esto se basa en la solubilidad preferencial de los ácidos grasos libres en los alcoholes sobre el aceite neutro. Para eliminar suficientemente los ácidos grasos libres, este procedimiento requiere una cantidad considerablemente grande de un alcohol. Los alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol y combinaciones de los mismos se pueden usar para este propósito. Las pruebas de laboratorio muestran que el procedimiento requiere aproximadamente 4-5 veces más peso que el alcohol para extraer el 15% de los ácidos grasos libres de los destiladores de aceite de maíz que cuando se usa también álcali. Cuando se usa un álcali, la proporción de solvente a aceite puede ser de aproximadamente 0,4-0,6. La recuperación del solvente de vuelta al procedimiento, aunque requiere mucha energía, se puede realizar fácilmente con una destilación instantánea simple debido a la gran diferencia en los puntos de ebullición del solvente y el aceite. Además, el uso de altas cantidades de solvente también aumenta la cantidad de pérdida de aceite neutro con la fase de alcohol a aproximadamente el 5%, lo que probablemente se deba a la solubilidad del aceite en altos volúmenes de alcohol. Aunque esto es considerablemente menor que los procedimientos de refinación tradicionales, el empleo de un álcali da como resultado una pérdida de aceite neutro aún más reducida, como se explicará más adelante. De acuerdo con lo anterior, como se proporciona en la figura 1, en la realización preferida, se emplea una mezcla que comprende tanto un alcohol como un álcali. Los álcalis apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidróxidos, óxidos, carbonatos, aminas y amidas. Por ejemplo, se pueden usar hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio, amida de sodio o amoníaco. A menudo, se puede el uso hidróxido de sodio debido a su menor coste.

Como se explicó anteriormente, los alcoholes aceptables incluyen, pero no se limitan a, alcoholes monohídricos, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol y combinaciones de los mismos. Debido a la diferencia en la polaridad de los alcoholes y el aceite neutro mencionados anteriormente, estos alcoholes son menos solubles con el aceite, lo que lleva a una menor pérdida de aceite neutro. En general, el alcohol reduce y/o elimina la emulsión que se puede formar cuando los ácidos grasos libres reaccionan con los álcalis solo en agua como solvente, produciendo de este modo una separación limpia de la fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y la fase de alcohol. Esto proporciona la ventaja de disminuir la pérdida de aceite

neutro al tiempo que aumenta el porcentaje de ácidos grasos libres que se recuperan en el procedimiento **100**. En algunas realizaciones, el procedimiento de la presente invención produce una pérdida de aceite neutro de menos del 10%, tal como menos de 7%, 3%, o, preferiblemente, menos del 2%. Idealmente, la pérdida de aceite neutro es tan cercana al 0% como sea posible. Sin embargo, alguna pérdida de aceite neutro es a menudo inevitable. Como se explicó anteriormente, los procedimientos anteriores proporcionan una mayor pérdida de aceite neutro a medida que aumenta el contenido de ácidos grasos libres del aceite de partida. En comparación con la técnica anterior, los procedimientos de la presente invención proporcionan una pérdida constante y baja de aceite neutro para grasas y aceites con cualquier cantidad de ácidos grasos libres. De acuerdo con lo anterior, aunque puede haber alguna fluctuación en la pérdida de aceite neutro resultante entre los tipos de aceite, la pérdida de aceite neutro permanece generalmente constante para un tipo particular de aceite. Además, se minimiza la fluctuación en la pérdida de aceite neutro para aceites con contenidos variables de ácidos grasos libres.

Los ácidos grasos alcalinos y libres reaccionan en una relación molar de 1: 1. De acuerdo con lo anterior, para cada mol de ácidos grasos libres, se debe añadir un mol de álcali. El contenido de ácido graso libre del aceite de partida se puede obtener en el laboratorio por procedimientos conocidos en la técnica, tal como la titulación. En realizaciones dirigidas al aceite de maíz obtenido de una planta de etanol, se anticipa que el contenido de ácido graso libre generalmente será consistente en los aceites recibidos de la misma planta. La proporción de solvente a aceite es preferiblemente de aproximadamente 0,6 en volumen, aunque se anticipa que otras proporciones serán efectivas. Como se explica a continuación en el ejemplo 7, proporciones más bajas pueden resultar en una mayor pérdida de aceite neutro. Por otro lado, emplear el menor solvente posible es efectivo y permite ahorrar costes en el procedimiento. Además, si se usa muy poco solvente, entonces se producirá una emulsión, produciendo de este modo una pérdida de aceite neutro. Adicionalmente, esta etapa puede ocurrir a temperaturas de aproximadamente 25-75 grados centígrados y a aproximadamente la presión atmosférica, tal como ocurre con la reacción a aproximadamente 65 grados centígrados a aproximadamente la presión atmosférica. Hasta cierto punto, el intervalo de temperatura puede estar limitado en la parte superior por el punto de ebullición del alcohol, tal como aproximadamente 78 grados centígrados a aproximadamente la presión atmosférica para el etanol, mientras que las temperaturas inferiores a aproximadamente 25 grados centígrados pueden ocasionar dificultades para separar la fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y la fase de alcohol en algunas circunstancias.

En la realización de ejemplo divulgado en este documento, el procedimiento **100** se usa para el tratamiento de aceite de maíz producido en una planta de etanol. De acuerdo con lo anterior, se usa etanol o etanol acuoso como solvente. Se prefiere etanol acuoso con una concentración de etanol superior a aproximadamente el 15% en peso. Por ejemplo, se usan etanoles acuosos que tienen aproximadamente 15-55% de etanol en peso, tal como etanol acuoso con aproximadamente 40% en peso de etanol, pero se anticipa que otras concentraciones serán efectivas. Si bien se prefiere un etanol acuoso con aproximadamente 40% de etanol, muchas veces el etanol acuoso recibido de una planta de etanol tendrá una mayor concentración de etanol, tal como aproximadamente 55%. Este etanol acuoso es eficaz para llevar a cabo los procedimientos reivindicados y puede proporcionar ahorros de costes, ya que no hay necesidad de procesar el etanol acuoso antes de usarlo como solvente. Sin embargo, se contempla que los alcoholes acuosos con una menor concentración de etanol pueden ser más efectivos para prevenir la pérdida de aceite neutro. Esto se debe a que el aceite neutro se disuelve más fácilmente en etanol acuoso con concentraciones más altas de etanol. Además, debido a la polaridad del aceite y el agua, la presencia de agua reduce la solubilidad del aceite en etanol. De acuerdo con lo anterior, los alcoholes acuosos con concentraciones de etanol más bajas pueden dar como resultado una pérdida de aceite neutro disminuida. Sin embargo, las concentraciones de alcohol por debajo del 15% pueden no ser eficaces para romper la emulsión y, como resultado, aumentará la pérdida de neutro.

Como se explicó anteriormente, la adición del alcohol y álcali dará lugar a que se formen dos fases: una fase **118** de alcohol y una fase **106** oleosa de bajo contenido en ácido graso libre. La fase **106** oleosa de bajo contenido en ácido graso libre incluirá aceite neutro, pero puede también incluir impurezas residuales, incluidos los jabones de ácidos grasos libres residuales, cuya recuperación opcional se explicará más adelante. La fase **118** de alcohol incluirá jabones de ácidos grasos libres, etanol, agua y cualquier impureza presente en el aceite, tal como carotenoides, fitoesteres, tocoferoles, fitoestanoles, polifenoles, fosfolípidos, ceras y/u otras impurezas, que tengan una solubilidad preferencial en la fase acuosa del solvente etanol.

El tratamiento anterior, que incluye una reacción y una extracción, se puede explotar de muchas maneras diferentes, que incluyen, pero no se limita a, un sistema de lotes, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) y un flujo continuo en un sistema tubular o de tubería. Por ejemplo, el tratamiento puede ocurrir en un sistema tubular continuo, tal como una tubería de acero al carbono que contiene al menos un mezclador estático para efectuar la mezcla del álcali y los ácidos grasos libres, así como los jabones de ácidos grasos libres y el etanol acuoso. En un ejemplo a escala de laboratorio, esta etapa **102** del procedimiento **100** se puede llevar a cabo en una tubería de acero al carbono de 27,94 centímetros con un diámetro de 1,27 centímetros. La tubería incluye un mezclador estático con 12 elementos para una mezcla eficaz de las sustancias. Se anticipa que este reactor de laboratorio es una décima parte del tamaño de un sistema industrial que se emplearía en una planta de etanol de 189,27 millones de litros por año. El reactor de laboratorio descrito manejará aceite a 1200 ml/min, lo que corresponderá a 11,36 litros por minuto de aceite a escala industrial.

En el sistema tubular continuo preferido, la fase **106** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y la fase **118** de alcohol fluyen a un decantador y se dejan separar en dos capas por sedimentación durante 15-30 minutos. Alternativamente, la fase **106** oleosa de bajo contenido de ácido graso libre y la fase **118** de alcohol se pueden separar por cualquier medio conocido en la técnica, ahora o en el futuro, incluyendo, pero no se limita a, pasando la mezcla de fases **106**, **118** oleosa y de alcohol de bajo contenido de ácido graso libre a una centrifugadora líquido-líquido para ser continuamente separada en dos fases. Cuando se usa un decantador, a medida que las capas se asientan, se drenan o bombean continuamente desde el decantador.

Como se explicó anteriormente y se muestra en la figura 1, después de extraer la fase **106** oleosa de bajo contenido en ácidos grasos libres, opcionalmente se puede procesar adicionalmente. En una realización, la fase **106** se puede lavar con un solvente o ácido, como se muestra en el bloque **108**. Los ácidos apropiados incluyen ácidos tanto orgánicos como inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico y ácido carbónico. En una realización, el ácido carbónico se obtiene mediante el tratamiento de la fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres con dióxido de carbono. Ventajosamente, el dióxido de carbono es un subproducto de la producción de etanol. El ácido dio como resultado sales y aceite de ácido graso libre bajo lavado, que se puede secar, como se muestra en el bloque **114**. Como se discutió anteriormente, el aceite **116** es un producto valioso. En otra realización, la fase **106** oleosa de bajo contenido de ácido graso libre se puede secar sin lavar, como se muestra en el bloque **114** para producir un aceite **116** valioso. En la mayoría de las realizaciones, la fase **106** oleosa de bajo contenido de ácido graso no necesita procesarse para eliminar los jabones de ácidos grasos libres residuales, ya que el aceite en la fase **106** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres cumple con muchas especificaciones requeridas para la venta como un producto valioso.

Alternativamente, la fase **106** oleosa de bajo contenido de ácido graso libre se puede lavar con el alcohol solvente para eliminar los jabones residuales, como se muestra en el bloque **108**. Aunque el agua puede ser eficaz, su uso solo tiende a crear emulsiones. Sin embargo, la adición de alcohol al agua para crear un alcohol acuoso para lavar la fase oleosa reduce o elimina la emulsión que se puede formar cuando la fase oleosa se mezcla con agua sola. Como se mencionó anteriormente, el alcohol produce una separación limpia del aceite de los jabones de ácidos grasos libres. Por ejemplo, el mismo solvente que se usa en la etapa de tratamiento inicial, tal como el etanol acuoso con aproximadamente 40-60% de etanol, se puede el uso para lavar la fase oleosa. Los jabones de ácidos grasos libres residuales recuperados de la fase oleosa se pueden añadir a la fase **118** de alcohol para su procesamiento adicional con el mismo. El aceite lavado puede luego procesarse, tal como mediante el secado **114** para eliminar el solvente, para recuperar el valioso aceite **116** neutro. El aceite **116** neutro se puede el uso para la alimentación animal, con fines industriales que incluyen, pero no se limita a, lubricantes, biodiesel, polímeros, etc. y pinturas, y potencialmente alimentos.

Como se muestra por el bloque **120** de la figura 1, la fase de alcohol de la primera etapa se trata con ácido para formar una fase **122** de alcohol lipídica y una fase **124** de alcohol acuosa. En la realización preferida, el ácido se añade hasta que el pH de la mezcla sea 6 o inferior, preferiblemente alrededor de 2. Los ácidos apropiados incluyen ácidos tanto orgánicos como inorgánicos. Por ejemplo, se pueden usar ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético y ácido carbónico. Como se explicó anteriormente, el ácido carbónico se puede obtener a partir del dióxido de carbono, que se produce como un subproducto de la producción de etanol. Se producen hasta diecisiete libras de dióxido de carbono por bushel de maíz procesado en una planta de etanol. De acuerdo con lo anterior, el dióxido de carbono es una sustancia barata o gratuita, fácilmente disponible en las plantas de producción de etanol. Algunas plantas de etanol liberan este dióxido de carbono a la atmósfera, mientras que otras lo capturan para la venta. Dado que el dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, el uso del dióxido de carbono en el procedimiento de tal manera que la emisión de dióxido de carbono en el aire se elimine o reduzca, ayuda a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y es, de acuerdo con lo anterior, un procedimiento respetuoso con el medio ambiente. Además, el dióxido de carbono en presencia de agua actúa como ácido carbónico. Este ácido convertirá, o acidulará, los jabones de ácidos grasos libres en ácidos grasos libres y las correspondientes sales de carbonato. Cuando se usa el etanol acuoso preferido descrito anteriormente, el agua ya está presente en la fase **118** de alcohol para reaccionar con dióxido de carbono para crear ácido. Se anticipa que otras sustancias podrían añadirse en este momento según se desee. La acidulación del dióxido de carbono proporciona el beneficio de reducir o eliminar el uso de ácidos fuertes, tales como el ácido sulfúrico, que de otro modo podrían ser necesarios para la acidulación de los jabones de ácidos grasos libres.

Esta etapa **120** del procedimiento **100** también se puede explotar de muchas maneras diferentes, que incluyen, pero no se limitan a, un sistema de lotes, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) y un flujo continuo en un sistema tubular o de tubería. En realizaciones que emplean dióxido de carbono, la etapa de tratamiento con el mismo se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de alta presión, aunque se anticipa que se pueden usar otros sistemas. Beneficioso para el procedimiento, un reactor de alta presión es hermético al aire, lo que evita que el dióxido de carbono gaseoso se escape. En una realización, el dióxido de carbono se recoge a medida que se libera en el procedimiento de producción de etanol y se burbujea a la fase de alcohol. Después de la etapa de tratamiento con dióxido de carbono, la fase de alcohol lipídica resultante y la fase de alcohol acuosa se pueden recoger en un decantador, donde las fases se dejan reposar durante 15-30 minutos antes de retirarse por separado. Alternativamente, la separación de las fases se puede realizar mediante una centrifugadora líquido-líquido u otro medio conocido en la técnica actual o en el futuro, pero debido al pH de la salida, a menudo es deseable el uso de

otros medios para separar las dos fases. Por ejemplo, el bajo pH de la salida puede corroer algunas centrifugadoras. La fase **124** de alcohol acuosa generalmente incluye etanol, agua y sales. La fase **122** de alcohol lipídica incluye principalmente etanol, ácidos grasos libres y agua.

La fase de alcohol lipídica se puede procesar para recuperar los ácidos grasos libres contenidos en este documento. En la realización preferida, la fase **122** de alcohol lipídica se seca, como se muestra en el bloque **126**. Se pueden usar procedimientos tales como la evaporación o destilación para recuperar los ácidos grasos libres. De acuerdo con lo anterior, el procedimiento produce ácidos **130** grasos libres recuperados. Se anticipa que el procedimiento divulgado dará como resultado una alta recuperación de ácidos grasos libres con una baja pérdida de aceite neutro. En algunas realizaciones, la pérdida de aceite neutro puede ser del 2% o inferior. Una vez que el alcohol presente en la fase **122** de alcohol lipídica se ha separado de los ácidos **130** grasos libres recuperados, se puede reusar si se desea, pero puede requerir dilución con agua para obtener la concentración apropiada. Además, la fase **124** de alcohol acuosa se puede reciclar al comienzo del procedimiento, como se muestra en el bloque **128**.

Con referencia a la figura 2, se proporciona una segunda realización de un procedimiento **200** para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites. La realización comienza mediante el tratamiento de grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol acuoso y un ácido, como se muestra en el bloque **202**. Esta realización es ventajosa para las grasas y aceites de desecho que se originan de aceites tales como el aceite de soja y el aceite de canola que contienen impurezas tales como fosfolípidos. El alcohol y el ácido acuoso hidrata eficazmente todos los fosfolípidos y los separa de las grasas y aceites. Si las grasas y aceites que contienen fosfolípidos no se someten a un procedimiento de tratamiento con ácido, interferirán con el procedimiento de extracción de ácidos grasos libres y, de este modo, aumentarán la pérdida de aceite neutro. Específicamente, la presencia de fosfolípidos produce una capa de emulsión que atrapa aceite neutro. En el procedimiento actual, la adición de alcohol reduce o elimina la necesidad de eliminar los fosfolípidos de la mezcla resultante o la fase que los contiene antes de continuar con el procedimiento. Más bien, los fosfolípidos se solubilizan en una fase de alcohol, produciendo una mejor separación de los otros productos valiosos.

Como se proporciona en el bloque **204** de la figura 2, luego se añade una mezcla que comprende un alcohol acuoso y un álcali a la mezcla resultante de la etapa **202**. En algunas realizaciones, puede que no sea necesario añadir más alcohol, y solo se añadirá un álcali en esta etapa. Como se explicó anteriormente, el álcali convierte los ácidos grasos libres presentes en las grasas y aceites en jabones de ácidos grasos libres. El alcohol, que es preferiblemente un alcohol acuoso, ayuda a efectuar una separación limpia de una fase **206** de alcohol y una fase **208** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres.

Las etapas restantes de la segunda realización de un procedimiento **200** para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites son similares a los de la primera realización descrita de un procedimiento de la presente invención. A saber, la fase **208** oleosa de bajo contenido de ácido graso libre se puede lavar con ácido o solvente, como se muestra en el bloque **214** para producir sales o jabón **216**, respectivamente, y aceite **218**. El aceite con bajo contenido en ácidos grasos libres, lavado se puede secar **210** para producir aceite **212** neutro valioso. Además, como se muestra en el bloque **210** de la figura 2, la fase **208** oleosa de bajo contenido en ácidos grasos libres se puede secar para producir aceite **212** sin someterse a una etapa de lavado. La fase **206** de alcohol se puede tratar con ácido **220** para producir una fase **222** de alcohol lipídica y una fase **224** de alcohol acuosa. La fase **222** de alcohol lipídica se puede procesar, tal como por secado **226**, para producir los ácidos **230** grasos libres recuperados. La fase **224** de alcohol acuosa se puede reciclar al comienzo del procedimiento, como se muestra en el bloque **228**.

En una tercera realización de un procedimiento **300** para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites, la fase **304** oleosa de bajo contenido en ácidos grasos libres se puede procesar adicionalmente para eliminar ceras, insaponificables y jabones de ácidos grasos residuales. El procedimiento **300** de desparafinado comienza mediante el tratamiento de grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol acuoso y un álcali, como se muestra en el bloque **302**. Este tratamiento da como resultado una fase de alcohol **306** y una fase **304** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres. La fase **304** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres se puede enfriar y centrifugar, como se muestra en el bloque **308**. Al enfriar la fase **304** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres, impurezas tales como jabones de ácidos grasos libres residuales, ceras e insaponificables se pueden precipitar de la mezcla. La centrifugación permite entonces la separación de estas impurezas **310** del aceite. El aceite resultante de bajo contenido de ácido graso libre que sale de la centrifugadora se puede secar, como se muestra en el bloque **314** para producir el aceite **316**. El aceite se puede procesar como se explicó anteriormente, tal como con un lavado **314** de ácido diluido para producir el aceite **316** desparafinado.

Los jabones, ceras e insaponificables de ácidos grasos residuales mostrados en el bloque **310** se pueden mezclar con la fase **306** de alcohol para un procesamiento adicional o se pueden procesar por separado. A saber, la fase **306** de alcohol se trata con ácido, como se muestra en el bloque **318**. Esta etapa **318** crea una fase **320** de alcohol lipídica y una fase **322** de alcohol acuosa. La fase **320** de alcohol lipídica se puede procesar para recuperar los ácidos **328** grasos libres recuperados, tal como por secado **324**. La fase **322** de alcohol acuosa se puede reciclar al comienzo del procedimiento, como se muestra en el bloque **326**.

Un experto en el arte apreciará que en un procedimiento de la presente invención se pueden emplear varias otras etapas de procesamiento conocidas en la técnica, ya sea ahora o en el futuro. En un ejemplo, se puede usar un

agente blanqueador. Las grasas y aceites de desecho son generalmente de color oscuro debido a la presencia de impurezas. Los procedimientos anteriores para blanquear estas grasas y aceites han incluido el uso de arcillas blanqueadoras. En los procedimientos de la presente invención, las grasas y los aceites se pueden tratar con una mezcla que comprende un alcohol, un álcali y un agente blanqueador. Se prefiere un agente blanqueador líquido o disuelto. El agente blanqueador eliminará el color del aceite resultante. De manera similar a los procedimientos descritos anteriormente, este tratamiento da como resultado una fase de alcohol y una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres. Las fases se pueden procesar como se explicó anteriormente para producir aceite, ácidos grasos libres recuperados y alcohol acuoso que se puede reciclar para el tratamiento de grasas y aceites adicionales. Los agentes blanqueadores apropiados incluyen, pero no se limitan a, hipoclorito, peróxido, clorito y peroxiacido. A saber, se pueden usar hipoclorito de sodio, peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, ácido peracético, percarbonato de sodio, perborato de sodio y borohidruro de sodio.

Con referencia a la figura 4, una cuarta realización de un procedimiento **400** para recuperar ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites comienza con el maíz **402** en una planta **404** de etanol de molienda seca de maíz. El procedimiento **404** de la planta de etanol de molienda seca de maíz produce al menos cuatro productos: dióxido de carbono **406**, etanol **408**, aceite **410** de maíz y granos **412** de destilería secos con solubles (DDGS). Como se explicó anteriormente, el procedimiento **400** de la presente invención se puede usar para recuperar ácidos grasos libres de grasas y/o aceites con alto contenido de ácidos grasos libres, y en particular, el aceite **410** de maíz ilustrado. Como se muestra en el bloque **414**, el aceite se trata con una mezcla que comprende el etanol acuoso y un álcali. Los álcalis apropiados son como se explicó anteriormente. Este tratamiento da como resultado una fase **416** de alcohol y una fase **418** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres. La fase **418** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres se puede tratar para recuperar un valioso aceite **428** neutro. Por ejemplo, la fase **418** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres se puede lavar con solvente o ácido diluido, como se muestra en el bloque **420**. El lavado puede producir jabones o sales **422**, respectivamente. Opcionalmente, el jabón o las sales se pueden añadir a la fase **416** de alcohol. En otras realizaciones, la fase **418** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres se puede secar **426** inmediatamente para producir un valioso aceite **428** neutro. Se anticipa que en muchas realizaciones, la fase **418** oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres tendrá una calidad lo suficientemente alta como para que solo sea necesario secar **426** para producir un producto vendible.

La fase **416** de alcohol se puede procesar adicionalmente para recuperar ácidos grasos libres. Específicamente, como se muestra en el bloque **430**, la fase de alcohol se puede tratar con el dióxido de carbono **406** producido por la planta **404** de etanol. Como se explicó anteriormente, el dióxido de carbono se disuelve en agua para formar ácido carbónico, sirviendo de este modo para acidular los jabones de ácidos grasos libres. Se anticipa que en muchas realizaciones, se usarán otros ácidos orgánicos o inorgánicos. Este tratamiento con dióxido de carbono **430** da como resultado una fase **432** de alcohol lipídica y una fase **438** de alcohol acuosa. La fase **432** de alcohol lipídica se puede procesar, tal como mediante el secado **434** para producir los ácidos **436** grasos libres recuperados. La fase **438** de alcohol acuosa se puede reciclar para un tratamiento adicional del aceite de maíz, como se muestra en el bloque **440**.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el uso de un reactor por lotes para extraer ácidos grasos libres de destiladores de aceite de maíz (DCO) que contiene un 13,2% de ácidos grasos libres. Se realizó una reacción de prueba en la que se añadieron 207,8 gramos de DCO a un matraz de 500 ml. El aceite de maíz también se puede denominar como materia prima. La temperatura del aceite de maíz se elevó de la temperatura ambiente a 65 grados centígrados. Entonces se preparó una fase de solvente para uso en la reacción. La fase de solvente se preparó creando inicialmente una solución de etanol acuoso, que contenía 40% de etanol en peso. En lo sucesivo, se añadieron 3,9 gramos de hidróxido de sodio a 127,6 gramos de etanol acuoso. En un matraz separado, la fase de solvente y el álcali se mezclaron y calentaron desde temperatura ambiente hasta 65 grados centígrados. El solvente alcalino se añadió a la materia prima y la mezcla se agitó luego durante un minuto, después de lo cual, la mezcla se dejó separar, en un entorno de 65 grados centígrados, en dos fases distintas. La fase superior se recogió y se secó para producir 179,8 gramos de aceite con un contenido de ácido graso libre de 0,2%. Se recogieron 114,6 gramos de la fase de solvente inferior en un vaso de precipitados separado al que se añadió ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH de la mezcla fue 2. La mezcla se agitó luego durante un minuto, después de lo cual, se dejó separar, en un ambiente de 65 grados centígrados, en dos fases distintas. La fase superior se separó y se secó para producir 27,3 gramos de ácidos grasos. Las pérdidas experimentales de aceite a la cristalería y otros equipos ascendieron a 4 gramos. El rendimiento de los ácidos grasos libres se puede calcular midiendo la cantidad de ácidos grasos libres que se recuperan en comparación con los ácidos grasos libres que están presentes en la materia prima. El rendimiento de ácidos grasos libres en este ejemplo es del 98,6%. La pérdida de aceite neutro se calcula midiendo el peso del aceite neutro en la materia prima menos el peso del aceite neutro en el aceite de bajo contenido en ácidos grasos libres. Este ejemplo resultó en un 2.1% de pérdida de aceite neutro calculada.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la extracción de ácidos grasos libres del aceite de cocina usado (UCO) que contiene un 11,4% de ácidos grasos libres usando un reactor por lotes. Se realizó una reacción de prueba en la que se añadieron 202,8 gramos de UCO a un matraz de 500 ml y se calentó a 65 grados centígrados. La fase de solvente se preparó

creando inicialmente una solución de etanol acuoso, que contenía un 55% de etanol en peso. En lo sucesivo, se añadieron 3,3 gramos de hidróxido de sodio a 122,6 gramos de etanol acuoso en un matraz separado y se calentaron a 65 grados centígrados. El solvente alcalino se añadió a la materia prima, y luego la mezcla se agitó durante un minuto, después de lo cual, la mezcla se dejó separar en dos fases distintas. La fase superior se recogió y se secó para producir 175,9 gramos de aceite con un contenido de ácido graso libre de 0,2%. Se recogieron 107,6 gramos de la fase de solvente inferior en un vaso de precipitados separado al que se añadió ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH de la mezcla fue 2. La mezcla se agitó luego durante un minuto, después de lo cual, se dejó separar, en un ambiente de 65 grados, en dos fases distintas. La fase superior se separó y se secó para producir 25 gramos de ácidos grasos. Las pérdidas experimentales de aceite a la cristalería y otros equipos ascendieron a 1,4 gramos. El rendimiento de ácidos grasos libres en este ejemplo es del 92%. La pérdida de aceite neutro en este ejemplo es del 1,9%.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la extracción de ácidos grasos libres de sebo en bruto de calidad alimenticia que contiene un 15,8% de ácidos grasos libres usando un reactor por lotes. Se realizó una reacción de prueba en la que se añadieron 203,8 gramos de UCO a un matraz de 500 ml y se calentaron a 65 grados centígrados. La fase de solvente se preparó creando inicialmente una solución de etanol acuoso, que contenía 40% de etanol en peso. En lo sucesivo, se añadieron 4,7 gramos de hidróxido de sodio a 125,6 gramos de etanol acuoso en un matraz separado y se calentaron a 65 grados centígrados. El solvente alcalino se añadió a la materia prima, y luego la mezcla se agitó durante un minuto, después de lo cual, la mezcla se dejó separar en dos fases distintas. La fase superior se recogió y se secó para producir 159,9 gramos de aceite de sebo con un contenido de ácido graso libre del 0,2%. Se recogieron 120,8 gramos de la fase de solvente inferior en un vaso de precipitados separado al que se añadió ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH de la mezcla fue 2. La mezcla se agitó luego durante un minuto, después de lo cual, se dejó separar, en un ambiente de 65 grados, en dos fases distintas. La fase superior se separó y se secó para producir 42,5 gramos de ácidos grasos. Las pérdidas experimentales de aceite a la cristalería y otros equipos ascendieron a 5,4 gramos. El rendimiento de ácidos grasos libres en este ejemplo es del 96%. La pérdida de aceite neutro en este ejemplo es 6,6%.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la extracción de ácidos grasos libres de destilería de aceite de maíz que se produce en una planta de producción de etanol de molienda de maíz comercial. La destilería de aceite de maíz se produce continuamente a una velocidad de 11,36 litros/min con un promedio de 15,5% en peso de ácidos grasos libres en la planta de producción de etanol. El aceite de maíz se calienta a 65 °C y se pasa a través de un reactor tubular donde se mezcla con 6,81 litros/min de solución de etanol al 40% en peso que se premezcla con 1,14 litros/min de hidróxido de sodio al 50% en peso. Después de mezclar, la mezcla de reacción se deja separar mecánicamente en dos fases. La fase superior del aceite de maíz con bajo contenido en ácidos grasos libres se bombea a una velocidad de 9,84 litros/min, y la fase del solvente inferior se bombea a otro reactor tubular donde se mezcla con ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH de la mezcla es 2. La mezcla de reacción se separa adicionalmente en dos fases. La fase superior de ácido graso libre se recupera y se seca adicionalmente para eliminar el solvente residual para producir 1,89 litros/min de ácidos grasos libres. El rendimiento de ácidos grasos libres en este ejemplo es del 96%. La pérdida de aceite neutro en este ejemplo es de 1,4%.

Ejemplo 5

Se realizaron varios experimentos para determinar el efecto de la prueba de alcohol. Con la excepción de la concentración de etanol en el solvente, el procedimiento experimental seguido fue similar al descrito en los ejemplos anteriores. Se analizaron concentraciones de etanol desde 5% en peso hasta 100% en peso (alcohol absoluto) para determinar el impacto en la reacción, la separación, la pérdida de aceite neutro y el rendimiento de ácidos grasos libres. En general, diferentes pruebas de etanol no tuvieron un impacto en la reacción. Sin embargo, con respecto a la separación, cuando se usa la gravedad, las soluciones de etanol entre 15% en peso y 55% en peso dieron como resultado la menor pérdida de aceite neutro junto con un alto rendimiento de ácidos grasos libres. Se formó una capa de emulsión media cuando se usaron soluciones de etanol por debajo del 15% en peso. Esto dio como resultado una mayor pérdida de aceite debido al arrastre del aceite en la capa de emulsión. El uso de un separador centrífugo, en lugar de la gravedad, puede eliminar la posibilidad de formar una capa de emulsión media. Las soluciones de etanol entre 60% en peso y 70% en peso causaron la convolución de la fase oleosa y la fase de alcohol debido a densidades similares. Como resultado, la separación eficiente de dos fases se vuelve imposible. Las soluciones de etanol por encima del 70% en peso dieron como resultado una separación de fase eficiente pero dieron como resultado una alta pérdida de aceite neutro debido a una mayor solubilidad del aceite en la fase de alcohol.

Ejemplo 6

Se llevaron a cabo experimentos para determinar el papel de la temperatura en la reacción, separación, pérdida de aceite neutro y rendimiento de ácido graso libre. Con la excepción de la temperatura objetivo, el procedimiento experimental seguido fue similar al descrito en los ejemplos anteriores. La reacción de neutralización y la acidulación

se realizaron entre 25 °C y 75 °C a presión atmosférica. Los resultados indicaron que la temperatura tuvo un impacto mínimo en la finalización de la reacción. Sin embargo, se observó que la temperatura por encima de 50 °C daba como resultado una separación más rápida y limpia de las dos fases, lo que daba como resultado una pérdida mínima de aceite en la fase de alcohol.

5 Ejemplo 7

Con la intención de usar menos cantidad de solvente, se llevaron a cabo varios experimentos para determinar el efecto de la relación de solvente a aceite en la reacción, separación, pérdida de aceite neutro y rendimiento de ácido graso libre. Con la excepción de la cantidad de solvente usado, el procedimiento experimental seguido fue similar al descrito en los ejemplos anteriores. Se ensayaron proporciones de solvente a aceite desde 0,2 hasta 0,6. Los resultados de las pruebas indicaron que las proporciones de solvente a aceite por debajo de 0,4 impactaron la reacción, la separación y la pérdida de aceite neutro. Específicamente, la proporción de solventes por debajo de 0,4 no logró extraer completamente los ácidos grasos libres del aceite debido a una reacción incompleta. Esto podría ser el resultado de una mezcla insuficiente entre las fases de solvente y oleosa. Este problema se puede superar mediante el uso de mezcladores de alto cizallamiento. Sin embargo, el uso de mezcladores de alto cizallamiento puede dar como resultado emulsiones estables entre las fases de aceite y solvente, lo que aumenta la pérdida de aceite neutro. A proporciones de solventes por debajo de 0,2, además de la reacción incompleta y la extracción de ácidos grasos, se formó una capa de emulsión media que resultó en una mayor pérdida de aceite debido al arrastre del aceite en la capa de emulsión. En esta proporción, puede que no haya suficiente etanol para ayudar a la separación eficaz de dos fases. El uso de un separador centrífugo, en lugar de la gravedad, puede eliminar la posibilidad de formar una capa de emulsión media.

Aunque diversas realizaciones representativas de esta invención se han descrito anteriormente con un cierto grado de particularidad, los expertos en el arte podrían realizar numerosas alteraciones en las realizaciones divulgadas sin apartarse del alcance de la materia de la invención expuesta en la memoria descriptiva y reivindicaciones. Las referencias de unión (por ejemplo, pegadas, adheridas, unidas) se deben interpretar de manera amplia y pueden incluir miembros intermedios entre una conexión de elementos y un movimiento relativo entre elementos. Como tal, las referencias de las unión no infieren necesariamente que dos elementos estén conectados directamente y en una relación fija entre sí. En algunos casos, en las metodologías expuestas directa o indirectamente en este documento, se describen diversas etapas y operaciones en un posible orden de operación, pero los expertos en el arte reconocerán que las etapas y las operaciones se pueden reorganizar, reemplazar o eliminar sin tener que apartarse necesariamente del alcance de la presente invención. Se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior o mostrada en los dibujos adjuntos se interprete como ilustrativa. Se pueden hacer cambios en detalle o estructura sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a las realizaciones descritas anteriormente, diversas alternativas, modificaciones, variaciones, mejoras y/o equivalentes sustanciales, ya sean conocidas o que están o pueden estar actualmente previstas, pueden ser evidentes para aquellos que tienen habilidad en el arte. La enumeración de las etapas de un procedimiento en un cierto orden no constituye ninguna limitación en el orden de las etapas del procedimiento. De acuerdo con lo anterior, las realizaciones de la invención expuestas anteriormente pretenden ser ilustrativas, no limitativas. Los expertos en la materia reconocerán que pueden realizarse cambios en la forma y en los detalles sin apartarse del alcance de la invención. Por lo tanto, la invención pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones, variaciones, mejoras y/o equivalentes sustanciales conocidos o desarrollados anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de recuperación de ácidos grasos libres a partir de grasas y aceites que comprende:
5 el tratamiento de grasas y aceites que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres con una mezcla que comprende un alcohol monohídrico para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol, en el que dicho alcohol monohídrico es un solvente;
dicho alcohol monohídrico que tiene una concentración de al menos 15% de alcohol en peso;
el tratamiento de dicha fase de alcohol con un ácido para formar una fase de alcohol acuosa y
una fase de alcohol lipídica, en el que dicha fase de alcohol lipídica comprende ácidos grasos libres; y
recuperación de ácidos grasos de dicha fase de alcohol lipídica.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla que comprende un alcohol monohídrico comprende además un álcali, opcionalmente en el que dicha fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres se trata además con al menos uno de un alcohol monohídrico, alcohol acuoso monohídrico, agua, ácido o una combinación de los mismos.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho alcohol monohídrico se selecciona del grupo que consiste en metanol, metanol acuoso, etanol, etanol acuoso, propanol, propanol acuoso, isopropanol, isopropanol acuoso, butanol, butanol acuoso, isobutanol, isobutanol acuoso, pentanol, pentanol acuoso, y combinaciones de los mismos, opcionalmente en el que dicho alcohol es un alcohol acuoso que comprende 15% a 55% de etanol en peso.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha etapa del tratamiento de dichas grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol y un álcali para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol se lleva a cabo a una temperatura de 25 a 75 grados centígrados y sobre la presión atmosférica, en el que opcionalmente la etapa del tratamiento de dichas grasas y aceites con una mezcla que comprende un alcohol y un álcali para formar una fase oleosa con bajo contenido en ácidos grasos libres y una fase de alcohol se lleva a cabo a aproximadamente 65 grados centígrados.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido carbónico formado mediante el tratamiento de dicha fase de alcohol con dióxido de carbono, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico y combinaciones de los mismos, o en el que dichas grasas y aceites se seleccionan del grupo que consiste en grasas de desecho, aceites de desecho, grasa con alto contenido de ácido, sebo con alto contenido de ácido, aceite de maíz, aceite de cocina usado y combinaciones de los mismos.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dichas grasas y aceites se tratan primero con una mezcla que comprende un alcohol y un ácido.
7. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dichos ácidos grasos se recuperan usando un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en secado, evaporación, destilación y combinaciones de los mismos.
8. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho ácido se añade a dicha fase de alcohol hasta que el pH de dicha fase de alcohol sea al menos 6, o en el que dicho ácido se añade a dicha fase de alcohol hasta que el pH de
35 dicha fase de alcohol es 2.
9. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dichas grasas y aceites tienen un contenido de ácido graso libre de al menos 4%.
10. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la pérdida de aceite neutro del procedimiento es menor de 10%, opcionalmente, en el que la pérdida de aceite neutro del procedimiento es menor de 3%.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la relación de alcohol monohídrico acuoso a aceite es de 0,4-0,75.
12. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que:
dicha mezcla consiste esencialmente en un alcohol acuoso y un álcali y en el que dicho alcohol acuoso es un solvente; y en el que dicho alcohol acuoso tiene una concentración de al menos 15% de alcohol en peso.
- 45 13. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que:
dichas grasas y aceites comprenden aceite de maíz que tiene un contenido de ácido graso libre de al menos 4%;
dicho alcohol monohídrico es un alcohol acuoso y en el que dicho alcohol acuoso es un solvente;

en el que dicho alcohol acuoso se selecciona del grupo que consiste en

metanol acuoso, etanol acuoso, propanol acuoso, isopropanol acuoso, butanol acuoso, isobutanol acuoso, pentanol acuoso y combinaciones de los mismos; y

5 en el que dicho alcohol acuoso tiene una concentración que comprende al menos 15% de alcohol en peso, opcionalmente

en el que dicho alcohol acuoso es un etanol acuoso que comprende de 15% a 55% de etanol en peso.

10 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que dicho álcali se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio, amida de sodio, amoníaco y combinaciones de los mismos, o en el que dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido carbónico producido por el tratamiento de dicha fase de alcohol con dióxido de carbono, y combinaciones de los mismos.

15. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que:

dicho aceite de maíz se recoge de una planta de producción de etanol;

15 dicho alcohol acuoso es etanol acuoso que tiene una concentración de al menos 15% en peso de etanol en el que dicho alcohol acuoso es un solvente y dicha fase de alcohol lipídica comprende jabones de ácidos grasos libres, opcionalmente en el que dicha etapa del tratamiento de dicha fase de alcohol con un ácido comprende el tratamiento de dicha fase de alcohol con dióxido de carbono para formar una fase de alcohol acuosa y una fase de alcohol lipídica, comprendiendo dicha fase de alcohol lipídica ácidos grasos libres.

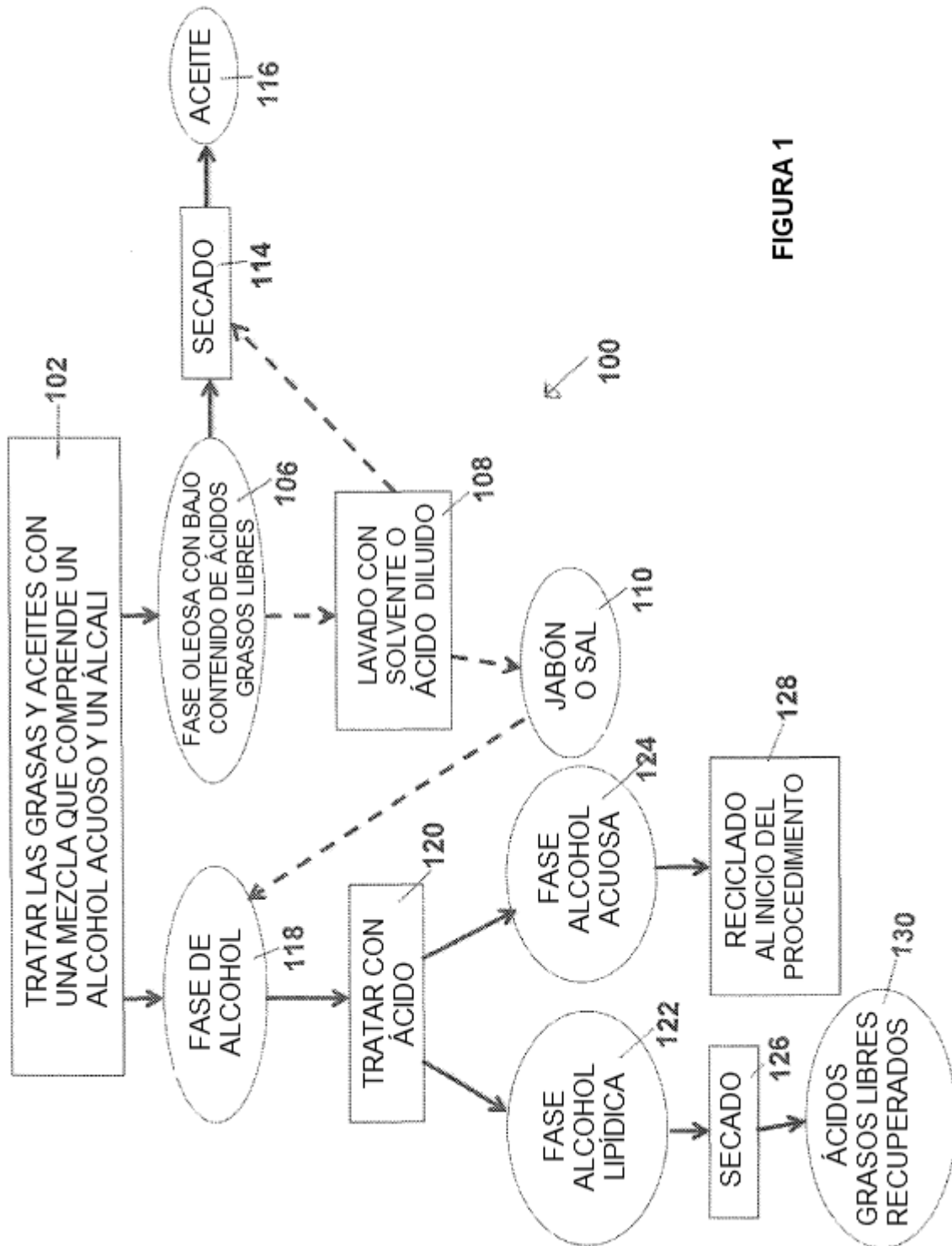
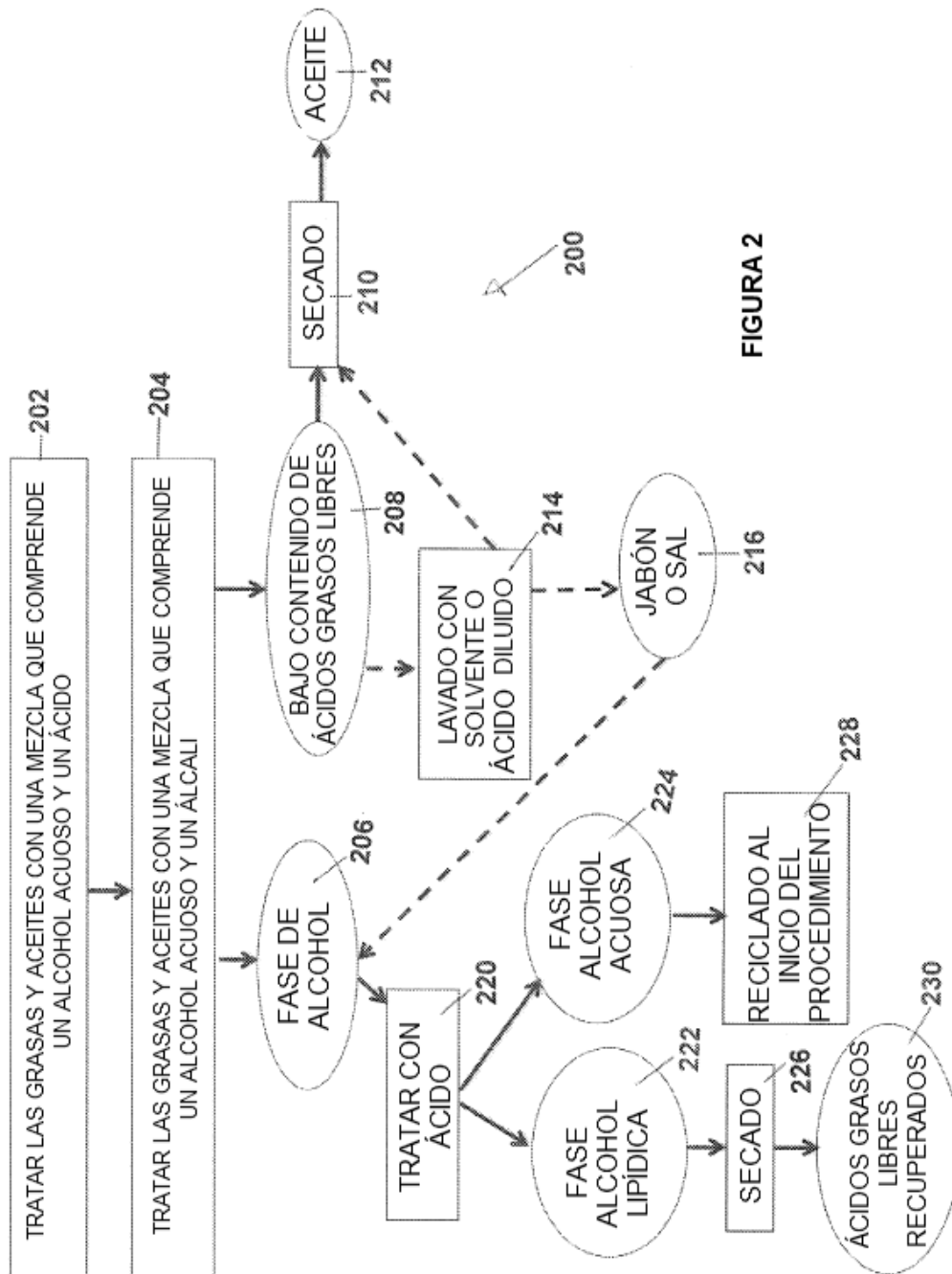


FIGURA 1



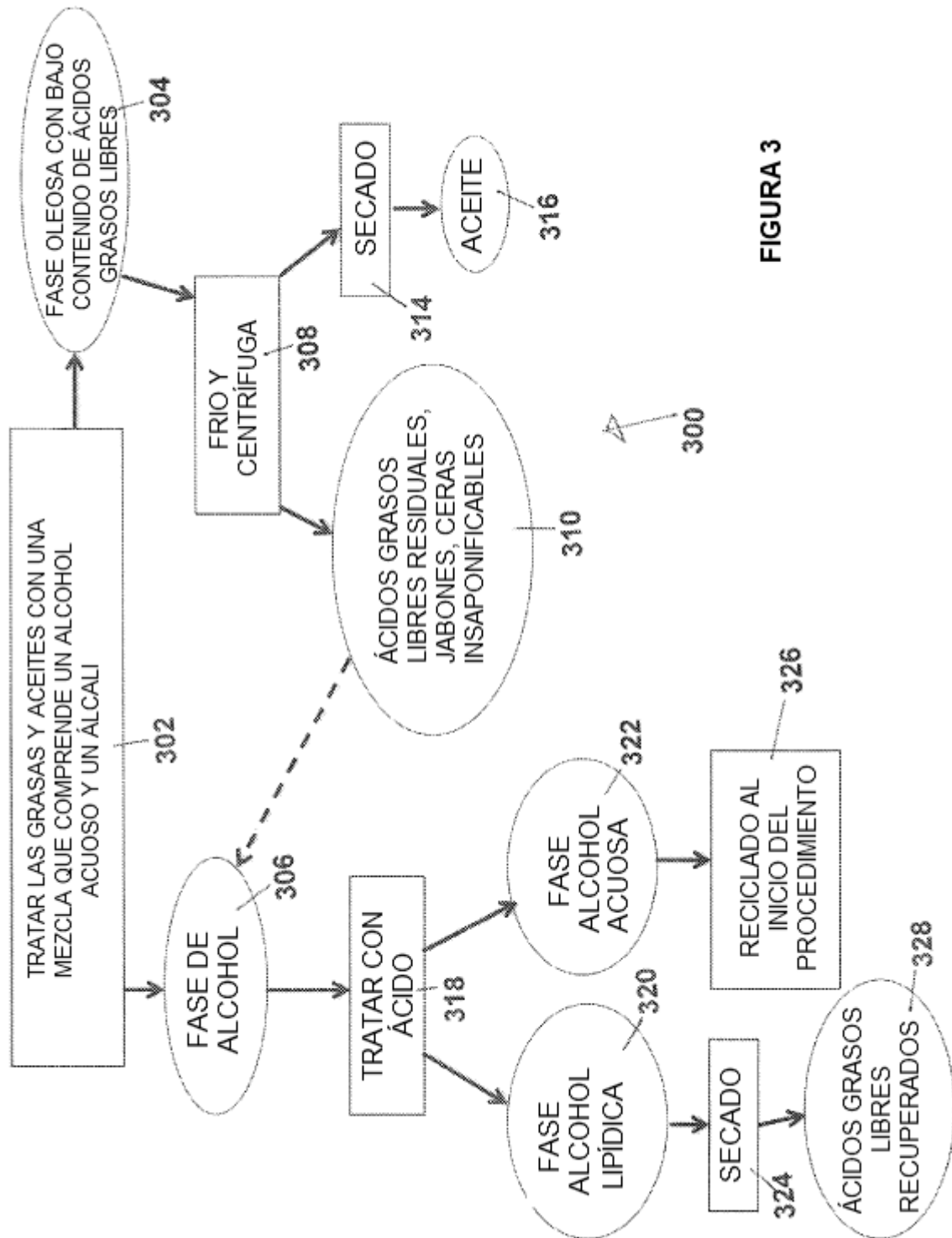


FIGURA 3

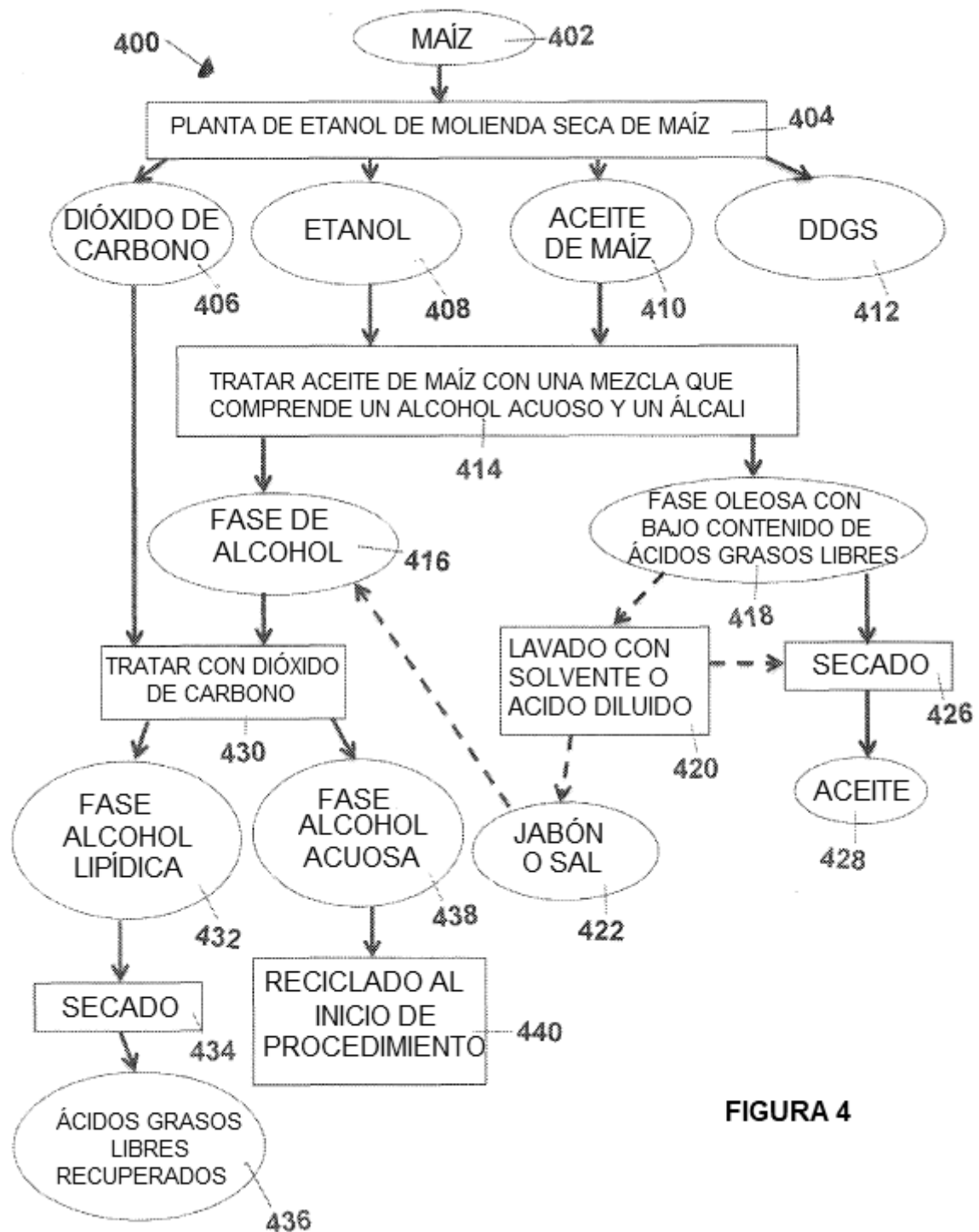


FIGURA 4