

PROCESO DE REFINACIÓN DE MATRICES LÍQUIDAS OLEOSAS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la refinación física de matrices líquidas oleosas (MLO), tales como los aceites vegetales crudos con alto contenido de ácidos grasos libres (FFA).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La refinación física de matrices líquidas oleosas (MLO), tales como los aceites vegetales crudos con alto contenido de ácidos grasos libres (FFA, por su sigla en inglés) consiste en poner en contacto dicha matriz con un sólido adsorbente o tierra de blanqueo para remover los fosfolípidos y metales pesados, seguido de una destilación por arrastre con vapor para eliminar los FFA. Otro método para refinar las MLO de baja acidez consiste en una neutralización con una solución de soda cáustica para eliminar los FFA en forma de jabones, seguido de un proceso de desodorización para eliminar otras impurezas que afectan propiedades organolépticas del aceite. Sin embargo, estos procesos presentan limitaciones o desventajas tales como la pérdida de aceite en el material adsorbente o tierra de blanqueo, formación de compuestos indeseados como el 3- monocloropropanodiol (3MCPD) y ésteres de glicidol (EG) en la refinación física, pérdidas de fitonutrientes en la etapa de desodorización del proceso de refinación física y de aceite por formación de emulsiones y saponificación de parte del aceite neutro en refinación química.

Los aceites vegetales, tales como el aceite crudo de palma, están formados principalmente por acilglicerol (monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos) y en menor proporción por carotenos, esteroides, tocoles y ácidos grasos libres (FFA) y se someten a un proceso de refinación para eliminar los componentes no deseados

y hacerlo comestible o apto para otras aplicaciones industriales. Los FFA causan la degradación del aceite y un aumento del enranciamiento por lo que en la refinación para uso alimentario se busca eliminarlos al igual que otros contaminantes que se forman en el proceso de refinación al someter al aceite a altas temperaturas para despojar por destilación los FFA. Estos contaminantes son altamente tóxicos, principalmente los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles (3-MCPD) y los ésteres de glicidol (EG). El procedimiento de blanqueo de aceite también contribuye, aunque en menor proporción, a la formación de estos contaminantes tóxicos. Para eliminar o mitigar la formación de estos compuestos se han propuesto varios cambios en los procesos de refinación tradicional de aceites, tales como la refinación física o la refinación química.

Por ejemplo, en la patente **ES2726056T3** se describe un procedimiento para refinar aceite que comprende poner en contacto el aceite glicérido con una solución de amonio cuaternario, para formar un aceite glicérido tratado que tras la separación de la solución de amonio se somete al menos a una etapa de refinado adicional para obtener finalmente un aceite con muy bajo contenido de estos contaminantes.

En la patente **WO 2011/009843** se detalla un procedimiento para eliminar ésteres de monocloropropanodiol (MCPD) por extracción del aceite vegetal o la grasa con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante la desodorización, en vez de la extracción con vapor. El procedimiento se lleva a cabo a temperaturas por encima de 140°C y por debajo de 270°C, y por lo tanto no ofrece un ahorro significativo de energía con respecto a los procedimientos de refinación convencional.

En la patente **WO 2011/069028** también se describe un procedimiento para eliminar los ésteres de glicidol (EG) de tal manera que el aceite vegetal entra en contacto con un adsorbente, por ejemplo, silicato de magnesio, gel de sílice y arcilla blanqueante, antes del refinado con vapor de agua y desodorización del aceite. Con el uso de adsorbentes se incurre en pérdidas de aceite neutro y la generación de residuos sólidos que elevan la huella de carbono del producto.

La patente **WO 2011/009841** muestra el uso de una resina de intercambio iónico, para unirse selectivamente a especies implicadas con la formación de ésteres de MCPD, o los propios ésteres, durante el procedimiento de desodorización. Como alternativa, el documento **WO 2012/130747** describe un procedimiento para eliminar contaminantes clorados del aceite vegetal crudo por medio de una extracción líquido-líquido con una disolución de disolvente polar, por ejemplo, una disolución acidificada de etanol/agua, que no es miscible con el aceite vegetal. La fase de disolvente polar se descarta tras la extracción antes de someter al aceite a un refinado adicional.

No obstante lo anterior mostrado por el estado de la técnica, existe la necesidad de contar con procedimientos para la refinación de las MLO que reduzcan las pérdidas de aceite asociadas a la impregnación en el material adsorbente o tierra de blanqueo, así como las pérdidas de aceite asociadas a la formación de emulsiones por el uso de solución acuosa de soda cáustica, en la refinación química. También existe la necesidad de disminuir la formación de compuestos indeseados como los EG en el proceso de desodorización, en la refinación física, en la cual también se produce degradación de carotenoides por exposición de la MLO a altas temperaturas, así como, pérdida de esteroides, tocotrienoles y otros componentes deseables en el aceite que se destilan junto con los FFA en la etapa desodorización.

LISTA DE FIGURAS

La figura 1 muestra el diagrama del proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Este proceso de refinación consiste en poner en contacto íntimo la MLO o aceite crudo con la glicerina que contiene un componente alcalino, la cual se emplea como una fase previamente constituida que comprende glicerina, alcohol, álcali y un agente quelante. El álcali presente en esta glicerina neutraliza los ácidos grasos

libres (FFA) del aceite crudo y solubiliza los jabones formados, reduciendo la formación de emulsiones y facilitando la separación de fases. La fase polar (Glicerina + jabones), o fase pesada, se separa del aceite crudo y es enviada a una etapa de acidificación para promover la separación de los jabones en forma FFA que son aprovechados para otros usos industriales.

La fase liviana (MLO libre de FFA), o “aceite neutro”, es enviado a un pre-deodorizador o una unidad de destilación para eliminar algunas trazas de FFA remanentes y otros compuestos minoritarios que afectan las propiedades organolépticas del aceite. Este paso se hace muy rápido porque ya no están presentes los FFA en altas proporciones como en el aceite crudo, que requeriría mayor tiempo y temperatura para lograr su despojo. Un menor tiempo de residencia del aceite en la unidad de desodorización reduce la formación de EG, así como, la pérdida de compuestos deseables como los esteroides y tocoles, que a diferencia del proceso de la presente solicitud son separados junto con los FFA en los procesos convencionales de refinación. Un aspecto importante para destacar es que, en el caso de utilizar MLO (fase liviana) como materia prima para producción de biodiesel, no se requiere un tratamiento posterior de refinación.

La separación de las fases glicerina y aceite neutro se puede realizar por decantación en un separador estático o utilizando separadores dinámicos, tales como equipos centrífugos que utilizan la fuerza centrífuga para acelerar la separación de las fases inmiscibles con diferente densidad.

El proceso objeto de la presente solicitud busca contribuir favorablemente a la reducción de costos de producción, disminución de los residuos generados, aumento de la capacidad de procesamiento de la matriz oleosa y reducción del impacto ambiental de los procesos de refinación, porque se evitan las pérdidas de aceite asociadas al uso de tierras de blanqueo o formación de emulsiones, en el caso de la refinación química convencional. La neutralización de la MLO se da al poner las dos corrientes en contacto, MLO y glicerina de proceso (glicerina alcalina) en una única etapa de contacto, después de lo cual, la acidez de la MLO se puede

reducir hasta un valor $< 0,10\%$. La MLO así tratado (fase liviana), se considera un aceite neutro, que posee un contenido de jabones inferiores a 500 ppm y contenido reducido de fósforo.

La glicerina alcalina que se utiliza en la presente invención consiste en una mezcla formada por glicerol, alcohol, álcali y un agente quelante. El glicerol puede estar mezclado en proporción de 30% a 99,5% en masa, preferiblemente de 40% a 90%. En tanto que, el alcohol puede estar presente en proporción de 0% a 60%, preferiblemente de 10% a 50%. El álcali puede estar presente en proporción 0,5% a 10%, preferiblemente de 1% a 5%. El agente quelante puede estar presente en el orden de 0% a 1%.

El alcohol puede ser etanol o metanol o sus mezclas, mientras que el álcali puede ser hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, preferiblemente hidróxido de sodio. El agente quelante puede ser seleccionado de: ácido cítrico o sus sales, ácido fosfórico o sus sales, ácido etilendiamiano tetraacético o sus sales.

La proporción en la que se mezcla la MLO con la glicerina alcalina puede estar en el orden de 50:50 a 90:10, en relación másica, y La temperatura de la mezcla MLO: Glicerina alcalina puede estar en el orden de 20°C a 70°C, preferiblemente 40 a 65°C.

El siguientes es un ejemplo de tratamiento de MLO usando el proceso de refinación de la presente invención:

Ejemplo 1

Un aceite crudo de palma (CPO) con una acidez de 2,35 % expresada como ácido palmítico y un contenido de fósforo de 10 ppm se mezcló con glicerina que contenía 30% de metanol y 2,5 % de hidróxido de sodio. La relación de la mezcla CPO: Glicerina fue de 80:20 y el tiempo de contacto de 10 min a una temperatura de 65 ° C. Terminado el tiempo de contacto, la mezcla se dejó separar por decantación

durante 90 minutos, logrando la separación completa de la glicerina (fase pesada) y el aceite (fase liviana). El análisis del aceite mostró que la acidez se redujo a 0,07 % y el contenido de fósforo a 3,4 ppm como se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de refinación CPO con el procedimiento del objeto de invención.

% Alcohol	% Álcali	Relación MLO:Glicerina	Acidez (% p)	Fósforo (mg/kg)	Volátiles (% p)
30	0	80:20	2,35	5,81	1,47
30	2,5	80:20	0,07	3,42	1,2
30	5	80:20	0,08	2,61	1,63
51	1,75	80:20	0,56	3,87	2,81
54	3,43	80:20	0,06	1,53	2,43
30	5	90:10	0,11	0,8	3,10
15	2,5	80:20	0,08	4,08	0,7
30	2,5	50:50	0,06	3,01	ND
30	5	85:15	0,07	2,79	1,12

Ejemplo 2

En otro ejercicio, CPO de la misma acidez y contenido de fósforo se puso en contacto con glicerina en ausencia de álcali y no se observó remoción de acidez, aunque sí una disminución del contenido de fósforo a 5,81 ppm. Cuando el CPO se puso en contacto con Glicerina con 5 % de álcali, la acidez del aceite fue de 0,08 y el contenido de fósforo se redujo a 2,6 ppm como se observa en la Tabla 1. En ninguno de los ejercicios efectuados se observó la formación de una emulsión persistente, la dispersión de aceite y glicerina se separó con bastante facilidad.

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.