



Int. Cl.²: C11B/A23D

419773

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1,

ROTTERDAM, Holanda.

ENUNCIADO: *UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR EL
CONTENIDO DE ACIDOS GRASOS POLI-INSATURA
DOS COMBINADOS DE LOS ACEITES COMESTI-
BLES*.

Prioridad: Patente Británica n.º 48039/72 del 18-10-72
MP/

44497673

- 2 -

419777



18

1 Esta invención se refiere a la extracción de aceites glicéridos por disolventes selectivos y a especialmente a la aplicación de este tratamiento a los aceites de girasol o similares, con objeto de aumentar su contenido de ácidos grasos poli-insaturados combinados. Los aceites de girasol y
5 cártamo son ampliamente utilizados como ingredientes en la manufactura de margarina y otros untos alimenticios en emulsión. También encuentran amplia aplicación en otros productos comestibles, por ejemplo en aceites para freír.

10 Se acepta en general que es beneficioso incluir en la dieta una grasa que contenga una elevada proporción de la forma combinada de ácido linoleico, v.g. un llamado ácido graso esencial. Este contiene dos enlaces etilénicamente insaturados, mientras que el ácido linolénico contiene tres dobles
15 enlaces y es menos deseable desde el punto de vista nutritivo y susceptible de deterioro durante el almacenamiento. El aceite de girasol frecuentemente contiene de 60 a 70 % de ácido linoleico, mientras que el aceite de cártamo. habitualmente contiene 70-80 %. El contenido restante de ácidos grasos de estos aceites es compartido principalmente entre ácidos grasos saturados y mono-insaturados C_{16} y C_{18} . Estos
20 aceites deben distinguirse de los aceites secantes que se caracterizan por una insaturación todavía mayor, con un alto contenido de ácido linolénico y otros ácidos grasos insaturados en forma combinada, que contienen tres o más dobles enlaces, aceites que con frecuencia no son comestibles.
25

30 Esta invención se propone aumentar el contenido de ácidos grasos poli-insaturados combinados de los aceites comestibles, especialmente de glicéridos de ácido linoleico, de aceites cuyo contenido de ácido linoleico combinado es ge-

419773

- 3 -



1 neralmente del 50 % en peso como mínimo, mediante un proce-
dimiento que consiste en poner en contacto el aceite con un
sistema disolvente adecuado que comprende una amida N-susti-
tuida disolvente, a una temperatura a la cual se forman dos
5 fases líquidas, una de ellas constituida por una fracción del
aceite rica en ácido linoleico combinado que está disuelta en
el disolvente polar y la otra una fracción magra que compren-
de el aceite residual, separar las dos fracciones y eliminar
el disolvente polar de la fracción rica para recuperar una
10 fracción de aceite rica en ácido linoleico combinado.

La invención se basa en la observación de que los
glicéridos de los ácidos grasos altamente insaturados común-
mente encontrados en las grasas naturales, es decir linoleico
y linolénico, son más solubles en los disolventes polares que
15 los de los ácidos saturados y mono-insaturados principales
que se encuentran normalmente con ellos, es decir, los de 16
a 18 átomos de carbono en la cadena. Preferiblemente, se se-
leccionan los aceites cuyo contenido de ácido linolénico es
bajo, ya que este es un componente menos deseable, con tenden-
20 cia a oxidarse a la atmósfera con producción de olores secun-
darios y menos interesante desde el punto de vista nutritivo.
Además de los aceites de girasol y cártamo, se prefieren es-
pecialmente los aceites de maiz y semilla de algodón, y tam-
bién el aceite de soja, aunque este último algo menos.

25 Mediante esta invención, puede obtenerse una frac-
ción grasa adecuada para uso en los productos alimenticios en
los que se utilizan convencionalmente los aceites de girasol
y cártamo, pero que contiene hasta el 10 o el 20 % adicional
de un ácido graso poli-insaturado en forma combinada o inclu-
30 so más. Los productos adecuados son los aceites comestibles

419773

- 4 -



1 para ensalada, aceites para freir, cremas para ensalada, margarinas y untos y grasas de cocina del tipo de emulsión baja en grasa.

5 Los disolventes polares orgánicos adecuados para uso en la invención son las amidas que contienen dos grupos alquilo inferior unidos al átomo de nitrógeno del grupo amido, especialmente las N-alquil(inferior)pirrolidonas, en particular el derivado metílico y la dimetilformamida. Puede ser necesario con el primer disolvente procurar un grado adecuado de inmiscibilidad mediante la adición de una pequeña cantidad de agua o de un alquilendiol inferior conteniendo hasta 10 4 átomos de carbono, v.g. etilenglicol, en general menos del 15 % de este último y menos del 2 % de agua, según la temperatura de extracción.

15 Preferiblemente, el propio aceite se disuelve en un disolvente no polar con el que no sea miscible el disolvente de extracción, aumentando así las diferencias de densidad entre las fases y facilitando de esta manera la separación de uno del otro y favoreciendo la selectividad de la extracción de los glicéridos polares con respecto a los no polares, es decir de los glicéridos poli-insaturados respecto a los menos insaturados. Los disolventes adecuados del aceite son los hidrocarburos alifáticos que pueden ser manipulados convenientemente en forma líquida, es decir, hidrocarburos 20 alifáticos saturados de 3 a 10 átomos de carbono en la cadena, aunque el límite superior no es crítico. Los disolventes 25 hidrocarbonados adecuados son propano, butano, hexano y otras fracciones ligeras, especialmente una fracción de heptanos del petróleo con un intervalo de ebullición (95 %) de 30 96-98°C. Estos disolventes hidrocarbonados son esencialmente

419773

- 5 -



18

1 no polares y se han adoptado habitualmente en la extracción
de los aceites a los que se refiere la invención de las semi-
llas de sus plantas respectivas, después de la operación de
extracción convencional, para aumentar el rendimiento de
5 aceite.

La extracción utilizando un disolvente polar pue-
de realizarse de forma continua o discontinua. Un método es-
pecialmente eficaz para llevar a cabo la extracción continua
consiste en la extracción de líquido-líquido en contracorrien-
10 te. En este método, los líquidos no miscibles fluyen en direc-
ciones opuestas a través de una columna o columnas provistas
internamente de medios que permiten establecer un contacto
máximo entre ambas. Las columnas pueden estar rellenas con
materiales que se distribuyen al azar, v.g. anillos Raschig,
15 o provistas de platos separados en una forma muy conocida en
la técnica, con objeto de proporcionar un contacto máximo en-
tre ambos líquidos. También pueden utilizarse otros aparatos
mezcladores/sedimentadores.

En uso, los disolventes polares y no polares - o
20 el aceite de reflujo si no se utiliza ningún disolvente no po-
lar - se introducen por extremos opuestos de la columna y el
aceite que ha de ser extraído se introduce por una posición
intermedia.

La elección de los disolventes viene determinada,
25 entre otras cosas, por la necesidad de conseguir una inmisci-
bilidad sustancial y de que sean inertes frente al aceite que
está siendo extraído y frente al otro disolvente cuando se
utiliza un sistema de dos disolventes. Sus propiedades en es-
te aspecto pueden ser modificadas de acuerdo con la tempera-
30 tura a la que se utilicen. Los disolventes orgánicos polares



419773

1 seleccionados para uso en la invención deben ser prácticamen-
te inmiscibles con el aceite y/o su solución en un disolven-
te no polar. Sin embargo, el grado de inmiscibilidad puede
5 ser afectado materialmente por la temperatura a la cual se
realiza la extracción. Además, mediante la elección apropia-
da de la temperatura, puede modificarse considerablemente,
mediante variaciones de temperatura, el grado de selectivi-
dad ejercido en el proceso de extracción de acuerdo con la
10 invención, entre los glicéridos insaturados y otros presen-
tes en el aceite que está siendo extraído.

15 Cuando se emplea un disolvente no polar, no debe
encontrarse en una cantidad en exceso sobre la del disolvente
polar utilizado para extraer los glicéridos del ácido graso
poli-insaturado; por ejemplo, se obtienen resultados satis-
factorios con 4 a 40 partes de disolvente polar por parte de
20 hidrocarburo o de otro disolvente no polar y en especial con
20 a 30 partes de disolvente polar por parte de hidrocarburo.
Las cantidades relativas de los líquidos no miscibles deben
seleccionarse teniendo en cuenta los coeficientes de reparto
que determinan la distribución entre los dos solutos de que
se trata, es decir, los glicéridos de diferentes grados de
25 insaturación. Con objeto de obtener las relaciones correctas,
también debe tenerse en cuenta el grado de inmiscibilidad y
puede ser necesario realizar experimentos preliminares para
determinar las mejores proporciones. Sin embargo, un coefi-
ciente de reparto del linoleato superior a 50 requiere un ex-
ceso de disolvente polar tan grande que resulta antieconómico
y generalmente se impone un límite superior de 20 aproxima-
30 damente.

La recuperación de los glicéridos del disolvente



419773

1 polar utilizado en la extracción, se efectúa preferiblemente diluyendo con agua y extrayendo con un disolvente no polar, seguido si es necesario de destilación para recuperar los disolventes en una forma adecuada para ser reciclados.

5 Preferiblemente, el proceso de extracción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -20 y $+50^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas inferiores pueden ser necesarias cuando se emplea como disolvente un hidrocarburo volátil, pero en general es preferible efectuar la extracción a temperaturas moderadamente elevadas, dentro del intervalo antes citado. El proceso
10 puede llevarse a cabo a presiones atmosféricas o superatmosféricas, siendo necesarias estas últimas para evitar el uso de temperaturas excesivamente bajas cuando se emplean disolventes muy volátiles.

15 Los aceites son preferiblemente blanqueados y neutralizados antes de su tratamiento en el proceso de esta invención.

Los glicéridos enriquecidos recuperados pueden ser utilizados para la manufactura de margarina y otros untos comestibles en emulsión, en los que se requiere un alto contenido en ácidos grasos poli-insaturados en forma combinada. Para
20 estos fines, preferiblemente se incluye en la composición grasa una pequeña proporción de una grasa semisólida o dura, v. g. grasas láuricas y en especial aceite de coco, aceite de palma o grasas endurecidas, por ejemplo aceite de soja y aceite de semilla de algodón endurecidos o las fracciones estearínicas de los mismos.
25

El aparato adecuado para realizar un proceso continuo de extracción para la separación de las fracciones saturadas e insaturadas (estos términos se utilizan en sentido compara-
30

419773

- 8 -



1 tivo) de un aceite glicérido de acuerdo con la invención com-
prende una pareja de columnas de extracción de líquido-líquido,
5 do, con relleno, dispuestas en serie y una torre de fraccio-
namiento conectada a la base de la segunda columna para recu-
perar el disolvente polar, en una forma suficientemente puri-
ficada para ser reciclado a la parte superior de la primera
columna.

10 Cada columna de extracción está provista de una uni-
dad de recuperación que comprende, por ejemplo, un equipo eva-
porador, separador y destilador de efecto múltiple, para eli-
minar cualquier disolvente hidrocarbonado de las fracciones
de aceite separadas que se recogen en el efluente de las par-
tes superiores de las columnas de extracción.

15 En uso, el aceite, por ejemplo el aceite de girasol,
se admite en la primera columna. Cuando se emplea un disol-
vente no polar, por ejemplo un disolvente hidrocarbonado li-
gero, este se admite en la base de ambas columnas en contra-
corriente con el disolvente polar pesado admitido por la par-
te superior. Cada disolvente puede ser previamente saturado
20 con el otro. Puede admitirse una pequeña proporción de agua
con el efluente de la base que pasa desde la primera columna
a la parte superior de la segunda columna para facilitar la
extracción allí.

25 Las fracciones saturada e insaturada del aceite de
girasol se distribuyen entre el hidrocarburo y los disolventes
polares en la primera columna. El efluente de las partes su-
periores de las columnas se trata en las unidades de recupera-
ción para separar cualquier disolvente ligero, constituido en
gran parte por el hidrocarburo, por ejemplo por evaporación.
30 El disolvente polar puede separarse, por ejemplo mediante la-

419773

- 9 -



1 vado con agua, de la fracción no saturada del aceite.

5 La fracción más insaturada, extraída del aceite en la primera columna por el disolvente polar, es re-extraída del mismo en la segunda columna por el disolvente hidrocarbónico si se utiliza éste y recuperado de forma similar en la segunda unidad de recuperación, en la que es tratado el efluente de la parte superior de la segunda columna.

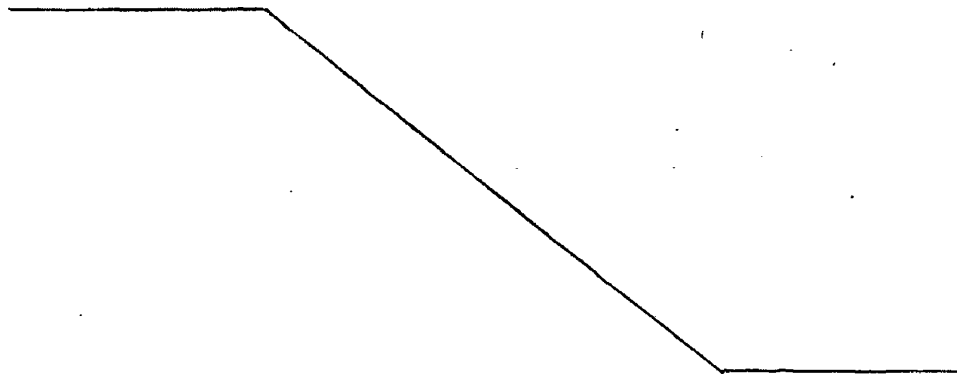
EJEMPLO 1

10 Unas muestras de aceite de semilla de girasol se agitan íntimamente en unas relaciones en peso predeterminadas, durante 5 minutos, a diversas temperaturas, con dimetilformamida (1), una mezcla de 9 partes en peso de N-metilpirrolidona por parte en peso de etilenglicol (2) o 1,6-di-pirrolidon-2-il-1-hexano (3). Al permanecer en reposo, se separa y se pesa la epifase, es decir, la capa superior menos polar y el disolvente polar que contiene se extrae mediante lavados repetidos con agua, realizados sacudiendo la mezcla como antes. El aceite residual se pesa también y se calcula por diferencia la miscibilidad del disolvente en la capa de aceite y la cantidad de aceite extraída.

Otros detalles aparecen en la Tabla I.

25

30



419773

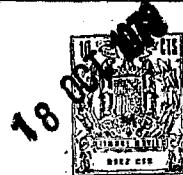


TABLA I

Composición en peso

Disolvente	Temp. °C	Relación de disolvente a aceite	% de aceite extraído en la hipofase	% de linoleato		
				En el aceite Antes de la extracción	Después de la extracción	En el extracto
(1)	27	2:1	19	66,3	64,6	70,7
	45	2:1	40	66,3	65,4	67,8
(2)	20	20:1	66	60,5	54,7	63,5
	20	10:1	41	60,5	57,7	64,6
(3)	20	5:1	19	60,5	54,7	85,2
	25	8:1	36	67,5	64,3	73,1
	35	5:1	31		62,9	73,1
52	5:1	49	64,2		70,9	

Aunque los tres disolventes son eficaces, permanece en la capa de aceite una importante proporción y el aumento de temperatura agrava esta tendencia hasta que las tres fases se hacen completamente miscibles. Se produce de forma análoga la miscibilidad completa cuando la relación de etilenglicol: N-metilpirrolidona se aumenta hasta 1:19.

En una serie de ensayos comparativos, se estudiaron el acetonitrilo, el tetraetilenglicol y la N-metilpirrolidona con partes iguales de etilenglicol y furfural con 2 % de agua y se encontró que todos ellos eran de calidad inferior como disolventes polares, extrayendo menos del 2 % del aceite, produciendo solamente una ligera segregación del ácido linoleico.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se realizó una serie de ensayos con los disolventes utilizados en el Ejemplo 1, de acuerdo con la invención, y en la forma descrita en ese ejemplo, pero utili-

419773



1 zando heptano como disolvente no polar para aumentar la diferencia de densidades entre las fases y mejorar la selectividad.

5 La fase no polar se pesó y lavó con agua como antes. El residuo lavado (epifase) se pesó para determinar la miscibilidad, se separó el segundo disolvente por evaporación para determinar la cantidad de aceite residual en la epifase y para obtener una muestra para el análisis de los ácidos grasos. A partir de la distribución de los ácidos grasos, obtenida por análisis cromatográfico de las fases, se

10 determinó entonces un "coeficiente de reparto", calculado sobre la base de la distribución de los ácidos grasos combinados propiamente dichos, que representaba la concentración de ácido linoleico como triglicéridos en la epifase dividida por la concentración en la hipofase. El factor β en la Tabla II

15 es la relación de los coeficientes de reparto del ácido linoleico y de los ácidos restantes y, por lo tanto, indica el grado de enriquecimiento, relativo al contenido de ácidos grasos poli-insaturados, efectuado por la extracción. Se considera que un valor mínimo de β de 1,4 proporciona una separación

20 efectiva.

Otros detalles y los resultados de los ensayos aparecen también en la Tabla II.

TABLA II

Ensayo	Temp. °C	Componentes, % en peso		
		Aceite	Disolvente	Heptano
			<u>DMF</u>	
1	27	8,3	83,3	8,3
2	20	8,6	84,0	7,3
			NMP/H ₂ O	
3	20	6,2	84,4	9,4

419773



1

TABLA II (continuación)

<u>Ensayo</u>	<u>Contenido de ácido linoleico, % en peso</u>			<u>Aceite en la hipofase, % en peso</u>
	<u>Aceite</u>	<u>Hipofase</u>	<u>β</u>	
1	66,3	69,5	1,4	50
2	65,4	73,4	1,7	31
3	62,0	71,1	1,7	22

5

DMF - dimetilformamida

NMP/H₂O - N-metilpirrolidona-agua (49:1).

10

EJEMPLO 3

Se realiza una extracción continua de líquido-líquido de aceite de girasol, empleando dimetilformamida y heptano sobre un aceite de semilla de girasol a 20°C, en una mezcladora sedimentadora de 10 pisos del tipo de pared (AERE/CEIR 1730, Harwell 1955), en la forma modificada descrita por Ellis y Gibbon (Proceedings, Symposium Institute Chem. Eng., 24-26 Abril 1963). El aceite, conteniendo 65,4 % en peso de ácido linoleico se introdujo a un caudal de 3 g/hora en la epifase que abandonaba el piso 5, mientras la dimetilformamida y el heptano, cada uno de ellos previamente saturado con el otro, se introdujeron en el piso 10 y en el piso 1 a caudales de 225 y 8,7 g/hora.

15

20

El equilibrio se alcanzó en 2 horas, cuando la composición de los efluentes se hizo constante; el efluente de disolvente pesado contenía 21 % de aceite con un contenido de ácido linoleico del 84,7 %, mientras que el resto del aceite en el disolvente ligero contenía 55,1 % de ácido linoleico.

25

30

Aumentando el caudal de aceite hasta 5,3 g/hora, se encontró que el efluente de disolvente pesado contenía

419775



18

1 28,5 % del aceite, con un contenido de ácido linoleico del
81,9 %, mientras que el resto del aceite en el disolvente li-
gero contenía 56,8 % de ácido linoleico.

5 Se ha encontrado que con caudales considerablemen-
te mayores de aceite se induce la homogeneidad entre las ..
fases.

EJEMPLO 4

10 Se realizó una extracción líquido-líquido conti-
nua de aceite de semilla de girasol, empleando N-metilpirro-
lidona y etilenglicol en una mezcla 9:1 en peso, a 35°C, en
un aparato mezclador-sedimentador de 12 pisos. El aceite con-
teniendo 58,1 % en peso de ácido linoleico combinado se in-
15 trodujo a un caudal de 46 g/hora en la epifase que abandona-
ba el piso 8, la mezcla disolvente se introdujo a unos 600 g/
hora en el piso 1 y el reflujo fué proporcionado por un acei-
te de semilla de cártamo previamente enriquecido, conteniendo
80,4 % en peso de ácido linoleico combinado que se introdujo
en el piso 12 a un caudal de 33 g/hora.

20 El equilibrio se alcanzó en 7 horas, cuando la fa-
se pesada contenía 9,5 % en peso de aceite, con un contenido
de ácido linoleico combinado del 76,8 % en peso, mientras la
fase ligera contenía 69 % en peso de aceite con un contenido
de ácido linoleico combinado de 50,6 % en peso. El rendimien-
to fué del 64 %.

25 Este ejemplo se repitió para obtener un enriqueci-
miento mayor que el del reflujo. Para este fin se utilizaron
condiciones similares, a excepción de que se utilizó un re-
flujo de aceite de semilla de cártamo enriquecido conteniendo
30 77 % en peso de ácido linoleico combinado y la alimentación
de aceite de semilla de cártamo se admitió a un caudal de



1 30 g/hora en la epifase que abandonaba el piso 6. El efluen-
te pesado contenía entonces 5,6 % en peso de aceite con un
contenido de ácido linoleico combinado de 79,9 % en peso,
representando un rendimiento menor del 9 % aproximadamente.
5 y el efluente ligero contenía 68 % en peso de aceite conte-
niendo 54 % en peso de ácido linoleico combinado.

Avanzando el punto de alimentación, por ejemplo
al piso 7, pueden obtenerse mejores rendimientos junto con
un menor enriquecimiento.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para aumentar el contenido
de ácidos grasos poli-insaturados combinados de los aceites
comestibles con un contenido de ácido linoleico combinado
del 50 % en peso como mínimo, que consiste en poner en con-
tacto el aceite con un sistema disolvente adecuado que com-
prende una amida N-sustituída disolvente, a una temperatura
a la cual se forman dos fases líquidas, una de ellas cons-
tituída por una fracción del aceite rica en ácido linoleico
20 combinado que está disuelto en el disolvente polar y la otra
una fracción magra que comprende el aceite residual, separar
las dos fracciones y eliminar el disolvente polar de la frac-
ción rica para recuperar una fracción de aceite rica en áci-
do linoleico combinado.
25

30 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el disolvente polar comprende una amida en la que
están unidos dos grupos alquilo inferiores, conteniendo ca-
da uno de ellos hasta 4 átomos de carbono, al átomo de nitró-
geno amídico.

419773



1 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el disolvente polar comprende dimetilformamida.

5 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el disolvente polar comprende una N-alquilpirrolidona.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el disolvente polar comprende N-metilpirrolidona.

10 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el disolvente polar comprende una pequeña cantidad de agua o de un alquilenglicol inferior conteniendo hasta 4 átomos de carbono, en una relación ponderal de 4:1 a 10:1.

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el aceite comprende aceite de semilla de cártamo, aceite de semilla de girasol o aceite de semilla de algodón.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el aceite se pone en contacto a una temperatura comprendida entre -20 y 50°C.

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el sistema disolvente citado incluye un disolvente orgánico no polar.

25 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, en el que el disolvente no polar comprende una parafina de 3 a 10 átomos de carbono.

30 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, en el que el disolvente no polar comprende un éter de petróleo con un intervalo de ebullición del 95 % comprendido entre 96 y 98°C.

ME

419775

-16 -



1 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones
9, 10 u 11, en el que el sistema disolvente comprende de 20
a 30 partes en peso de un disolvente polar por parte de di-
solvente no polar.

5 13. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR EL CONTENIDO DE ACIDOS GRA-
SOS POLI-INSATURADOS COMBINADOS DE LOS ACEITES COMESTIBLES.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de dieciseis pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de Octubre de 1973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30