



Int. Cl.: C11B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

437700

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER NV

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM

Holanda.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA LA REFINACION DE

COMPOSICIONES DE ACEITES DE GLICERIDOS

IMPURAS.

Prioridad: Patente británica n.º 21813/74 del 16-5-74

TR



1 Esta invención se refiere a componentes de aceites de
glicéridos de refinación y mas particularmente está relacio-
nada con la separación de fosfolípidos de aceites de glicé-
ridos impuros.

5 Los aceites de glicéridos, por los cuales se ha de
entender tanto los que normalmente son sólidos como los que
normalmente son líquidos a la temperatura ambiente, es de-
cir a 20°C, se extraen usualmente de sus fuentes, particu-
larmente materia vegetal, en una forma impura que contiene
10 una proporción apreciable de fosfolípidos, además de otras
impurezas, por ejemplo azúcares, ácidos grasos libres, ami-
noácidos, péptidos, gomas y materia colorante. Muchos fos-
folípidos son un valioso subproducto en sí mismos para la
obtención por ejemplo de lecitina y en cualquier caso se
15 tienen que extraer si se han de evitar pérdidas indebidas
cuando se neutraliza la grasa, como consecuencia de su fuer-
te actividad emulsionante, o si se ha de evitar un indebido
oscurecimiento del aceite cuando éste se desodoriza a tem-
peraturas superiores.

20 Los aceites de soja, semilla de rabo y otros obteni-
dos mediante extracción con disolventes a partir de las se-
millas se recuperan en forma de una mezcla, es decir una
disolución en el disolvente, generalmente hexano, del acei-
te impuro, que contiene además del aceite de triglicérido
25 aproximadamente 0,2% de ácidos grasos libres y 0,6 a 1% de
fosfátidos. Estos se extraen mediante procedimientos de de-
sencalado convencionales que constan de una serie de etapas.
En la primera, el disolvente se separa por evaporación de
la mezcla impura para obtener aceite impuro. A continuación
30 éste se trata con vapor a aproximadamente 80°C en una etapa

14 MAY 1973

1 de pre-desencalado para hidratar aproximadamente el 80% de los fosfátidos a una forma insoluble que se separa del aceite por centrifugación.

5 El aceite que queda, que contiene fosfátidos no hidratable y ácidos grasos libres, se neutraliza con lejía y los ácidos grasos libres, junto con una proporción menor de los fosfátidos que quedan, se separa como provisión de jabones. Finalmente, el aceite neutralizado se hierve en una etapa de pos-desencalado con una mezcla de sosa acuosa y
10 disolución de silicato sódico o potásico transformando los fosfátidos insolubles en residuos solubles en agua que se extraen en la fase acuosa separada del aceite.

15 La efectividad del procedimiento de desencalado convencional depende mucho de la calidad del aceite impuro, mostrando los aceites de calidad inferior un desencalado incompleto con un solo paso del procedimiento y para muchos, se tiene que repetir una o mas etapas de la operación. Además, aproximadamente el 20% o a menudo mas de los fosfátidos se pierde por tratamiento destructivo con los agentes alcalinos. Tanto como el 1% de aceite neutro se puede perder
20 con los residuos jabonosos en forma de emulsiones no separables; la calidad organoléptica y la conservabilidad de los aceites y por tanto de los productos comestibles obtenidos a partir de ellos, por ejemplo la margarina, con frecuencia son afectados por oxidaciones y otros cambios químicos a los cuales está expuesto el aceite durante el procedimiento. Son necesarias cantidades considerables de agua, lejía, carbonato sódico y silicatos que ocasionan problemas de evacuación de efluentes. Finalmente, las lecitinas purificadas obtenidas a partir de los fosfátidos recuperados
25
30



1 con frecuencia no son de primera calidad, y se recuperan
normalmente en forma de composiciones oscuras que tienen
cantidades sustanciales de aceite y no fluibles a la tempe-
ratura ambiente.

5 La presente invención proporciona un procedimiento
para la refinación de composiciones de aceites de glicé-
ridos impuras, consistiendo el procedimiento en la dilución
de la composición con un disolvente orgánico según se des-
cribe mas adelante, puesta en contacto de una membrana se-
mipermeable con la disolución resultante a presión para se-
parar los constituyentes de diferente peso molecular en la
composición en fracciones de retenido y de permeable y re-
cuperación de una composición purificada a partir de por
lo menos una de dichas fracciones por eliminación del disol-
vente de ésta.

15 La presente invención particularmente proporciona un
procedimiento para refinar aceites de glicéridos impuros,
especialmente la separación y, si se desea, la recuperación
de los fosfolípidos de éstos, en el que el disolvente es
uno en el cual tiene lugar la formación de micelas de fos-
folípidos, y la disolución se pone en contacto a presión
suficiente con una membrana de permeabilidad adecuada con
lo cual se obtiene un filtrado que consta del disolvente
y del aceite refinado sustancialmente libre de fosfolípidos
20 y un retenido que contiene impurezas del aceite y sustancial-
mente el total de fosfolípidos presentes, continuando si
se desea la separación del disolvente y aceite refinado
sustancialmente hasta la terminación, y después de esto se-
paración del disolvente del filtrado y si se desea del re-
tenido, para recuperar el aceite refinado y/o los fosfolí-
30



1 pidos. La refinación se puede efectuar continuamente o de
modo discontinuo y en cualquier caso se puede repetir para
aumentar el rendimiento en aceite, si se desea con una dilu-
ción intermedia mediante la adición de cantidades ulterio-
5 res de disolvente, y utilizando una membrana de la misma
o de diferentes características. Mediante dilución repetida
los fosfolípidos se pueden recuperar sustancialmente desen-
grasados a partir de ambas operaciones discontinua o conti-
nua. En el último caso se puede añadir el disolvente para
10 mantener los constituyentes del retenido a concentración
sustancialmente constante durante la extracción del aceite
de glicéridos en el filtrado. De este modo se puede mante-
ner una velocidad de filtración alta.

El fenómeno de filtración con membranas es mas amplia-
15 mente aplicado a sistemas acuosos. Sin embargo, presiones
osmóticas se producen en sistemas no acuosos y la filtración
con membranas se puede aplicar consiguientemente a tales
sistemas. Ciertas mambranas convencionales desarrolladas
para utilizar en sistemas acuosos se pueden aplicar en la
20 presente invención, si son resistentes al ataque por el a-
ceite y/o el disolvente. Generalmente hablando, parece que
son adecuadas dos clases de membranas; las basadas en las
resinas sintéticas que son totalmente inalteradas por los
aceites de glicéridos y los disolventes no polares comunes
25 tales como los hidrocarburos que se pueden utilizar en la
invención, y las basadas en elastómeros que incluyen los
cauchos sintético y natural y polímeros del siloxano. Las
últimas membranas parece que son no porosas y parece que
permiten el paso de disolvente y aceite selectivamente me-
30 diante un proceso de difusión a través de ellas. Las membra-



1 nas de resinas sintéticas por otra parte parece que son po-
rosas.

5 Las características de permeabilidad de las membranas
elastoméricas se determinan ampliamente para los propósitos
de la invención mediante sus espesores, haciéndose las mem-
branas mas delgadas correspondientemente mas permeables.
En servicio, si bien la velocidad de flujo aumenta con la
permeabilidad, membranas mas delgadas se hacen correspon-
dientemente mas frágiles y se tiene que conseguir un compro-
10 miso adecuado. Con todo, se puede aceptar un margen compa-
rativamente amplio de espesores de membrana y se ha encon-
trado que son adecuadas membranas de goma de silicona comer-
ciales desde 100 a 1.500 micras de espesor.

15 Las membranas basadas en resinas sintéticas, distinto
de las membranas elastoméricas, normalmente son de naturale-
za anisotrópica, consistiendo en una piel que tiene poros
de tamaño adecuado para efectuar la operación de filtración
selectiva y un interior, sección soporte que puede ser de
material diferente que es no selectivamente permeable. El
20 grado de selectividad con estas membranas se determina am-
pliamente por el tamaño de los poros en la piel exterior,
que a su vez determina el tamaño de las moléculas que pue-
den pasar y las que son retenidas. Esto normalmente se deno-
mina el límite de separación para una membrana particular
25 y se expresa en términos de peso molecular. Los límites de
separación se pueden medir indirectamente por observación
del grado de selectividad exhibido por la membrana frente
a un soluto de referencia de peso molecular conocido, nor-
malmente en un disolvente adecuado. En general, son adecua-
30 das membranas con unos límites de separación entre 1.500 y



1 200.000, siendo preferido el intervalo de 10.000 a 50.000.
Sin embargo, se debe determinar un óptimo para cada prácti-
ca de refinación desde el punto de vista de la selectividad
por un lado y de la velocidad de flujo por otro. Un límite
5 de separación demasiado alto conduciría a dejar pasar los
fosfolípidos y otras impurezas a través de la membrana con
el aceite de glicéridos y un límite de separación demasiado
bajo tendería a impedir el paso de los aceites de glicéridos,
cuyo peso molecular es del orden de 1000, y con ello redu-
10 cir la velocidad de flujo. Ejemplos adecuados son las series
de membranas Amicon XM y PM conocidas como membranas Diaflo
que consisten en una piel de polisulfona, por ejemplo un
polímero de difenil-4,4'-disulfonilo o de difenil-éter-4,4'-
disulfonilo montada sobre un lecho soporte de polietileno.
15 Otras membranas adecuadas son las comercializadas por Rhone-
Poulenc y que contienen una piel de poliacrilonitrilo, y por
Abcor con una piel de poliamida.

La membrana se puede utilizar en cualquiera de las
formas adoptadas convencionalmente cuando son adecuadas pa-
20 ra el material de membrana elegido. Así la membrana se puede
utilizar en forma de placa, tubular o de fibra, si bien las
membranas elastoméricas son menos adecuadas en la última
forma. En forma de placa y tubular se tiene que proveer a
la membrana por lo menos de un soporte mecánico adecuado
25 para resistir la presión hidráulica aplicada a la misma pa-
ra efectuar la filtración. El soporte puede estar en forma
de metal poroso, fibra de vidrio u otra estructura rígida
porosa.

La presión osmótica generada por los fosfolípidos en
30 disoluciones orgánicas, particularmente en disoluciones de

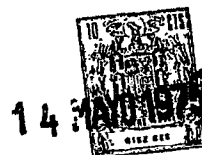


1 hidrocarburos, es baja en relación con la ejercida por sa-
les en disolución acuosa y presiones desde 2 a 10 kilogra-
mos / cm^2 normalmente son adecuadas para realizar la filtra-
ción con membranas anisotrópicas, como en disolución acuosa
5 y normalmente aplicadas en procesos de ultrafiltración pa-
ra la concentración de moléculas relativamente grandes ta-
les como proteínas y carbohidratos en disoluciones acuosas.
Las membranas isotrópicas pueden requerir presiones mucho
mas altas, por ejemplo 10 a 50 Kg/cm^2 , según los espesores
10 de las membranas. La presión aplicada en el procedimiento
de la presente invención en alguna extensión también deter-
mina el grado de selectividad del proceso de filtración,
teniendo un aumento en la presión el efecto de disminuir
aparentemente el tamaño del poro reteniendo así partículas
15 de soluto mas pequeñas en el retenido.

En principio, cada una de las especies moleculares
presentes en la disolución ejerce una cantidad de presión
osmótica con respecto a cada una de las especies de peso
molecular mas bajo y se puede separar de ellas mediante una
20 membrana adecuadamente selectiva. En la práctica, membranas
convencionales tales como las descritas normalmente pasan
fácilmente los disolventes y las partículas de aceites de
glicéridos mientras que retienen fracciones de impurezas im-
portantes tales como los fosfolípidos generalmente asocia-
25 dos con estos aceites. El disolvente se elige para mejorar
la movilidad del sistema líquido y con este fin, además de
la aptencia de facilitar su trasvase a través de la membra-
na con las partículas de aceites de glicéridos, el disol-
vente se elige mejor entre los que tienen peso molecular
30 relativamente bajo, no sustancialmente mas que el de los



1 glicéridos, por ejemplo 50-200, especialmente 60-150, con
presión osmótica no sustancialmente mayor. Los disolventes
tienen que ser no ácidos y no alcohólicos y son adecuados
5 disolventes de peso molecular bajo, por ejemplo ésteres e
hidrocarburos halogenados, pero es particularmente ventajoso
utilizar como disolvente hidrocarburos inertes, especial-
mente alcanos, cicloalquenos o hidrocarburos aromáticos sen-
cillos, por ejemplo benceno y sus homólogos con sustituyen-
tes alquílicos que tienen hasta 4 átomos de carbono, puesto
10 que éstos, además de mejorar la movilidad del aceite y por
tanto la velocidad de flujo del sistema líquido a través de
la membrana, llevan a cabo la transformación de cualesquie-
ra moléculas de fosfolípido presentes, a la forma de mices-
las. Este fenómeno, que se puede describir como agregado de
15 un gran número de moléculas de fosfolípido bajo la influen-
cia del disolvente a agregados (micelas) de elevado peso
molecular que puede ser tan alto como 200.000 en hexano,
aumenta grandemente el tamaño de partícula efectivo de
los fosfolípidos facilitándoles que sean completamente re-
20 tenidos por las membranas permitiendo el paso libre de las
partículas de aceite y disolvente presentes. Además, las
micelas así formadas parece que ocluyen las moléculas rela-
tivamente pequeñas de otras impurezas tales como azúcares,
aminoácidos etc, que de otro modo podrían pasar con el acei-
25 te a través de la membrana. Hidrocarburos adecuados son
benceno, tolueno y los xilenos, ciclohexano, ciclopentano
y ciclopropano, y alcanos, por ejemplo, pentanos, hexanos
y octanos y mezclas de éstos, por ejemplo, éter de petróleo
que hierve entre 40 a 120°C o alquenos. Si bien en esta in-
30 vención se prefiere utilizar hidrocarburos que son normal-



1 mente líquidos a la temperatura ambiente, se pueden utili-
zar otros disolventes que son líquidos solamente bajo la
presión de filtración utilizada. Si el aceite ha de ser se-
parado del filtrado por evaporación del disolvente, éste
5 es preferiblemente de punto de ebullición relativamente ba-
jo y en particular se puede elegir para evaporarlo simple-
mente eliminando la presión de filtración. Si no hay fosfá-
tidos en cantidades significativas, se pueden utilizar o-
tros disolventes orgánicos como por ejemplo acetona.

10 La cantidad de disolvente utilizado para diluir el
aceite no es crítica, teniendo presente el efecto de la di-
lución en el aumento de la movilidad y el efecto de la for-
mación de micelas si está presente algún fosfolípido. Pre-
feriblemente se usa una concentración de aceite en la diso-
lución desde 10 a 50% en peso, preferiblemente 20 a 30% en
15 peso.

En cualquier caso, el disolvente utilizado, si bien
puede consistir en uno o mas líquidos orgánicos, es esen-
cialmente no acuoso. No son esenciales precauciones espe-
20 ciales para la extracción de las últimas trazas de agua que
puedan contener los disolventes, pero en general no debe
haber mas que aproximadamente el 1% de agua.

En la realización del procedimiento de la invención
puede ser necesario someter las membranas que se utilizan
25 a tratamiento que las hace adecuadas para uso no acuoso.
Tal y como son entregadas por el fabricante, por ejemplo,
muchas membranas ya han sido empapadas en agua o glicerina
y tienen que ser pretratadas sucesivamente por contacto con
agua, un disolvente intermedio y el disolvente diluyente
30 que se utiliza en el procedimiento. Si el último es hexano,



14 MAY 1974

1 se debe utilizar isopropanol como disolvente intermedio pe-
ro a los expertos en la materia le vendrán a la imaginación
otros como adecuados. El disolvente intermedio tiene que
ser miscible, aunque solo sea en una extensión limitada,
5 con el agua y el disolvente diluyente. Es preferible tratar
también la membrana por un procedimiento de lavado similar
después de un uso prolongado, para restablecer la efectivi-
dad de la membrana.

La temperatura a la cual se efectua la filtración no
10 es crítica pero por razón de comodidad se emplean preferible-
mente temperaturas en la región del ambiente, es decir, 10
a 20°C. El aumento de la temperatura mejora la velocidad de
flujo pero por otra parte puede reblandecer el material de
la membrana a un grado inaceptable. No obstante temperaturas
15 de hasta aproximadamente 60°C son posibilidades prácticas
que pueden ofrecer ventajas en determinadas circunstancias,
por ejemplo, ayudar la disolución inicial. Se pueden utili-
zar temperaturas inferiores a las que persiste la disolución.

En la práctica el retenido preferiblemente se recicla
20 de modo continuo en contacto con una membrana, hasta que
se ha conseguido en el retenido una concentración sustancial
de impurezas, por lo menos 2 veces y preferiblemente 3-10
veces mayor. Después de ésto puede ser aconsejable para man-
tener una cuantitatividad alta, recuperar con una membrana
25 nueva, o una que tenga diferentes características y/o tra-
bajar en condiciones diferentes, por ejemplo después de otra
dilución con el mismo o un disolvente diferente.

La velocidad de flujo de la disolución en contacto
con la membrana no es crítica, pero de acuerdo con la expe-
30 riencia en la realización de filtración por membranas de



1 sistemas acuosos, preferiblemente la disolución está en flu-
jo turbulento para minimizar la polarización de la concentra-
ción del retenido en la superficie de la membrana. Se pueden
proveer medios para asegurar la turbulencia, por ejemplo,
5 arrastradores o agitadores.

La invención es particularmente adecuada para refina-
ción de aceites vegetales. En muchos casos estos son estrai-
dos de semillas o policarpos machacados por medio de di-
solventes hidrocarburos. Las disoluciones se pueden separar
10 directamente en la invención, por ejemplo aceites de semi-
llas de algodón, de cacahuete, de semilla de nabo, de gira-
sol, de cártamo y de soja además del aceite de linaza como
ejemplo de aceite no comestible que igual que los otros es
normalmente líquido. El aceite de palma, que es semisólido
15 a la temperatura ambiente y otros aceites, por ejemplo, el
aceite de oliva y las grasas láuricas, ordinariamente se
exprimen directamente de la fuente vegetal y luego se pue-
den diluir con un disolvente adecuado y someter al proce-
dimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento tam-
20 bién puede ser adecuado para el tratamiento de glicéridos
de fuentes animales, especialmente aceites de pescado, y
para las llamadas mantecas vegetales, es decir, grasas vege-
tales de fusión mas alta, por ejemplo aceite de nuez de
shea, illipe y manteca de sal.

25 Los aceites de glicéridos impuros obtenidos a partir
de fuentes distintas que las naturales se pueden refinar
de acuerdo con la invención, por ejemplo los aceites de gli-
céricos sintéticos o reformados impuros, y los aceites en
los que se han producido impurezas por el uso o el almace-
30 namiento. Por ejemplo, con el uso repetido el aceite de

14 MAY 1974

1 freir produce formas oligoméricas de glicéridos no satura-
dos. Estas impurezas se pueden eliminar mediante refinado
del aceite impuro de acuerdo con la invención para producir
un aceite refinado de color mas claro y de aspecto mas a-
5 tractivo para volver a utilizar.

Los constituyentes principales de los aceites de gli-
céridos impuros son por supuesto los triglicéridos y la in-
vención es particularmente aplicable al refinado de éstos
por separación de los componentes minoritarios. Sin embargo
10 éstos pueden ser refinados de acuerdo con la invención. Por
ejemplo, la lecitina comercial impura, procedente de cual-
quier fuente, se puede refinar de acuerdo con la invención
para separar otros componentes, en particular por supuesto,
aceite de triglicéridos. Otros constituyentes de aceites
15 de glicéridos impuros , por ejemplo glicéridos parciales,
también se pueden eliminar de acuerdo con la invención,
por ejemplo separando triglicéridos y otras impurezas, por
ejemplo glicéridos parciales, de ellos.

El disolvente se puede separar del filtrado y, si se
20 recuperan los fosfolípidos, también del retenido, mediante
procedimientos de evaporación convencionales a la presión
atmosférica o inferiores a la atmosférica. No obstante, un
aspecto importante de la invención, reside en la separación
del disolvente de ambas fracciones mediante filtración por
25 membranas. Con este fin el disolvente se tiene que elegir
pues de modo que presente un tamaño de partículas sustan-
cialmente menor en la etapa de filtración a través de una
membrana, de la misma clase o diferente del empleado en
la etapa de separación por refinación. Si se emplean disol-
30 ventes de hidrocarburos sencillos de peso molecular sustan-



1 cialmente menor que los glicéridos en el aceite, pueden ser
adecuadas membranas similares en distintas condiciones. Si
7 la diferencia en los pesos moleculares es menor, entonces
puede ser necesaria una membrana diferente que exhiba mayor
5 selectividad entre los dos que la que es necesaria para la
separación previa del fosfolípido del aceite. El filtrado
obtenido puede estar sustancialmente libre de glicéridos,
y se puede reciclar a la etapa de extracción del aceite. Si
es necesario, se puede efectuar por evaporación una separa-
10 ción final del disolvente del retenido en la etapa de recu-
peración del disolvente.

La invención proporciona un procedimiento de refina-
ción muy mejorado. El desencalado de la mezcla depende mu-
cho menos en su efectividad de la calidad del aceite y se
15 pueden obtener rendimientos sustancialmente cuantitativos
de lecitina así como de aceite refinado. No se requiere tra-
tamiento químico y como consecuencia el aceite no sufre de-
gradación química. No queda ningún efluente para el vertido
y la operación de refinación total de aceites de glicéridos
20 se simplifica mucho. Calidades comerciales de lecitina que
generalmente contienen 40% de grasa y 60% de fosfátidos se
pueden obtener mediante el procedimiento en un estado trans-
parente y fluido. Además, a partir de composiciones de cual-
quier origen que contienen fosfátidos impuras se pueden ob-
25 tener por el procedimiento de la invención productos de le-
citina sustancialmente libres de grasa.

Esencialmente los componentes de los aceites de gli-
céricos impuros, la refinación de los cuales cae dentro del
alcance de la invención, son compuestos, procedentes de
30 cualquier fuente, de ácidos grasos monocarboxílicos, ya sa-



14 MAY 1976

1 turados o conteniendo uno o mas dobles enlaces olefinicos
que tienen por lo menos 5 átomos de carbono, preferiblemen-
te 8 a 22, y particularmente 12 a 18 átomos de carbono, y
preferiblemente también un radical éster de glicérido unido
5 a éstos.

En los Ejemplos que siguen se preparan membranas se-
gún es necesario por contacto en sucesivas etapas de lavado
con agua, isopropanol y hexano. En los Ejemplos 1 a 3 se
refina soja impura que contiene 1.000 ppm de fósforo en for-
10 ma de fosfolípidos, referidas al aceite y en el Ejemplo 4
aceite de semilla de nabo impuro que contiene 220 ppm y tam-
bién 24 ppm de azufre en forma de compuestos de azufre re-
feridas al aceite, siendo en peso todas las partes en esta
descripción. En ambos casos el aceite impuro está en forma
15 de mezcla extraído de las semillas aceitosas utilizando he-
xano. La concentración de fosfolípidos se aumenta 10 veces
en el retenido en el Ejemplo 2 y se triplica en los Ejem-
plos 3 y 4. En todos los Ejemplos, excepto en los Ejemplos
6 y 7, el aceite refinado se recupera por evaporación del
20 disolvente a partir del filtrado a presión reducida y tem-
peraturas moderadamente elevadas. En otros Ejemplos también
se evapora el disolvente del retenido. En todos, excepto en
el Ejemplo 3, el líquido sometido a filtración en contacto
con la membrana se mantiene en estado turbulento, ya por
25 agitación mecánica o mediante flujo turbulento. Se mantiene
la presión, ya mediante gas inerte o bien mediante presión
hidráulica directa aplicada a la disolución en la parte del
retenido de la membrana (Ejemplos 1, 3, 4, 6, 11, y 14).

Es evidente de todos los Ejemplos que se efectua una
30 separación satisfactoria de los distintos constituyentes



1 del aceite de glicéridos impuro. En la mayor parte de los
Ejemplos también tiene lugar una separación considerable y
visiblemente notable de impurezas coloreadas, siendo el fil-
trado en algunos casos de color marcadamente mas claro que
5 el aceite original, y sustancialmente libre de fosfátidos
en todos los casos.

Ejemplo 1

En una serie de ensayos la mezcla de soja impuro se
recicla a 20°C, a través de membranas tubulares hechas de
10 elastómeros de dimetil polisiloxano vulcanizado de distin-
tos espesores de pared (200 a 1.500 micras) incrustado en
fundas de tubo de fibra de vidrio poroso que soportan la
membrana de elastómero blanda. La velocidad de bombeo en
todos los ensayos es de 3 l/hora. En este Ejemplo se utili-
15 zaron las dimensiones de tubo de membrana siguientes:

<u>Ensayo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Dimensiones del tubo, cm ²					
Largo:	435	390	390	400	210
Orificio:	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5

20 Otros detalles aparecen en la Tabla 1

Tabla 1

Ensayo	Membrana	Filtración		Conc aceite % p		con. de fósforo ppm de filtra- do	% en pe- so de fosfolí- pidos re- chazados por la membrana
		Velo- cidad l/m ² / hora	pres. ats.	Im- puro	Filtrado		
25	Goma de silicona						
	espesor 200 μ	8	10	31,6	15,3	<2	100
30	300 μ	5	30	30	24	<2	100

14 MAY 1972



1	3	300 μ	1	20	20	8,4	<2	100
	4	500 μ	5	30	30	7,5	<2	100
	5	1500 μ	3,3	50	20	3,3	<2	100

5 Las medidas de color Lovibond en capas de 5 cm muestran amarillo 70 + rojo 8 para el aceite impuro y amarillo 40 + rojo 5 para el aceite filtrado.

10 Se observará que, además de un rechazo completo del fosfolípido por la membrana, se exhibe por estas membranas, en el ensayo 5 en una marcada extensión, un grado de selectividad para con los glicéridos.

15 También se muestra claramente el efecto de la relación entre el espesor de las membranas de silicona y su selectividad a partir de la concentración decreciente de aceite en el filtrado. Membranas de silicona mas espesas también requieren presiones de trabajo mas altas y exhiben velocidades de flujo mas bajas.

Ejemplo 2

20 Membranas de placa DIAFLO PM 10 y XM 50 de los Srs. Amicon GmbH, Witten (Ruhr), Alemania, con límites de separación para pesos moleculares de 10.000 y 50.000 respectivamente se utilizan a 20°C en la célula de ultrafiltración 202 tambien de los Srs. Amicon, para filtrar mezclas de aceite de soja impuro en otros ensayos. Este aparato está

25 equipado con medios de agitación para mantener la turbulencia en la superficie de la membrana. Se recuperan 144 ml de filtrado a partir de 160 ml de alimentación de modo que los fosfolípidos en el retenido (16 ml) se concentran 10 veces en relación con la disolución original. Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla 2. El area

30



1 de membrana total es de 28,2 cm².

TABLA 2

5	Ensayo	Membrana	Filtración		Conc. aceite % p		conc. de fósforo ppm de filtrado	% en peso de fosfolípidos rechazados por la membrana
			Velocidad l/m ² /hora	pres. ats.	Impuro	Filtrado		
10	4	DIAFLO PM 10	60	2	20	17,3	26	97,4
	5	"	60	4	20	17,2	16	98,4
	6	DIAFLO XM 50	80	2	20	17,8	114	88,6
15	7	"	50	4	30	28	130	87,0

20 En estos ensayos un grado sustancialmente menor de selectividad para con el glicérido es mostrado por las membranas que sin embargo retienen un rechazo muy alto para con el contenido de fosfolípidos que es prácticamente completo para la primera membrana. Ambas membranas permiten velocidades de flujo sustancialmente mayores que las membranas de goma del ejemplo 1.

Ejemplo 3

25 Mezclas de soja impuro se refinan a 20°C mediante filtración por membranas en una unidad de placas apiladas ("Ultrafiltrationsgerat" SM 16525 de los Srs. Sartorius-Membranfilter GmbH, Gottingen, Alemania) que contiene 15 membranas (IRIS 3042 de los Srs. Rhone Poulenc, Francia, límite de separación a peso molecular aproximadamente 20.000) provista

30



1 de un area de filtración total de 0,25 m². Las membranas es-
tán soportadas por placas porosas rígidas y separadas sola-
mente por unos pocos milímetros. El aceite penetra por un
vértice del equipo de filtración a través de una entrada
5 múltiple en la parte inferior del equipo a una presión de
2 atmósferas, y después de atravesar en paralelo las super-
ficies de filtración, se recoge desde una tronera de salida
en un vértice superior, diagonalmente opuesto, del equipo,
y se deja volver al recipiente de alimentación para ser re-
10 ciclado sobre la membrana. Se continua la filtración hasta
que se filtra aproximadamente 2/3 de la alimentación. La
velocidad de filtración disminuye en el curso de la filtra-
ción. El filtrado se recoge de una segunda tronera de sali-
da, que se comunica con los espacios de recogida entre pla-
15 cas soporte porosas adyacentes. Se evapora el filtrado para
recuperar el aceite. Los detalles de los resultados expe-
rimentales se muestran en la Tabla 3, en la que se indica
la velocidad de filtración al comienzo y al final de la ope-
ración. Todos los ensayos en este Ejemplo muestran el efec-
20 to de la concentración de los fosfolípidos en el decrecimen-
to de la velocidad de filtración. Estos ensayos también
muestran que velocidades de flujo a través de la membrana
mas altas aumentan la velocidad de filtración, y que a ve-
locidades suficientemente altas como en el ensayo 10 la cai-
25 da en la velocidad de flujo disminuye.

El color Lovibond del refinado procedente del ensayo
10 medido en capas de 5 cm amarillo 20 + 5 rojo comparado
con amarillo 70 + rojo 8 para el aceite impuro.

30 De nuevo se muestra un rechazo casi completo de fos-
folípido, con poca selectividad para con el aceite con el



1 efecto de que su concentración en el refinado es casi tan grande como en la disolución inicial.

Tabla 3

5

En- sayo	Filtración			Velo- cidad de bom- beo de la ali- menta- ción sobre la mem- brana (l/h)	Conc. del aceite % en peso		Conc. de fós- foro en el fil- tra- do ppm.	% en pe- so de fosfolí- pido re- chazado por la membra- na
	Pres. en ats.	Velocidad l/m ² /h			Im- puro	fil- tra- do		
		Inicial	final					
8	2	26	18	78	33	30	57	94,7
9	2	48	38	105	20	17	75	92,5
10	2	48	46	245	33	30	23	97,7

10

15

Ejemplo 4

Una mezcla de aceite de semilla de nabo al 30% se fil-
tra a una presión de 30 atmósferas y a 20°C, mediante reci-
clado a través de una membrana tubular hecha de elastómero
de dimetil siloxano vulcanizado de 300 micras de espesor,
según se describe en el Ejemplo 1. La velocidad de filtra-
ción es de 6 l/m²/hora. La concentración de aceite en el
filtrado es de 26% en peso. Las concentraciones de fósforo
y de azufre en el aceite refinado son 0 ppm y 10 ppm, res-
pectivamente.

20

25

Ejemplo 5

Este Ejemplo ilustra la separación parcial de trigli-
céridos oligómeros del aceite de freír. Se utiliza un módu-
lo de filtración estático tipo placas Amicon 401S, que con-

30



1 tiene una membrana IRIS 3042 Rhone-Poulenc con una area de
 membrana total de 40 cm² y equipado con medios de agitaci3n
 para mantener la turbulencia en la superficie de la membra-
 na, para refinar aceite de soja, utilizado previamente para
 5 freir, en disoluci3n al 25% en hexano a una presi3n de 6
 Kg/cm² y a una temperatura de 202C.

Despu3s de 50 minutos se obtienen 300 ml de filtrado
 a una velocidad de flujo media de 90 l/m²/hora, produciendo
 50 gramos de aceite filtrado. Antes y despu3s de la filtra-
 10 ci3n se analiza el aceite para el color y para los triglic3-
 ridos d3meros y olig3meros mediante cromatograf3a de impreg-
 naci3n de geles. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

15		Color Lo- vibond (5 cm)	Triglic3- ridos mo- n3meros	Triglic3- ridos di- meros	Triglic3ri- dos oli- g3meros tri y mas altos	Otros compo- nentes
	Aceite de soja utiliza do	24 amar. 20,1 rojo	80,5%	10,2%	6,1%	3,2%
20	Ultrafil- trado	20 amar. 10,3 rojo	83,5%	10,0%	2,6%	3,9%

La Tabla 4 muestra que el aceite filtrado es de color
 mas claro y que los triglic3ridos olig3meros, producidos du-
 25 rante el freido como resultado de la polimerizaci3n t3rmica
 y oxidante, se reducen al 40% del valor original por filtra-
 ci3n.

Ejemplo 6

30 200 gramos de lecitina de soja comercial que contie-
 nen 40% de grasa se disuelven en hexano hasta una disoluci3n



1 al 10% y se recicla a través de un módulo de placas espiral
a 20°C y a una presión de 4 Kg/cm², en contacto con una
membrana IRIS 3042 de 30 cm² de area total.

5 El módulo es de construcción de acero inoxidable,
constando de un canal espiral de sección recta rectangular,
de 43 cm de longitud x 0,7 x 0,4 cm, provisto de una placa
superior acanalada emparejada con una placa inferior que
lleva un soporte de politetrafluoretileno sinterizado para
la membrana. La disolución de hexano se introduce en la
10 periferia del canal. El retenido se recoge en el centro del
canal a través de una válvula reductora de presión y se re-
cicla. En 11,5 horas se recogen 1650 gramos de filtrado,
tiempo durante el cual la velocidad de flujo disminuye a
un cuarto de su valor inicial. El retenido produce 127 gra-
15 mos de residuo espumoso sólido de lecitina transparente
que contiene el 6% de grasa.

Ejemplo 7

20 La lecitina de soja comercial del Ejemplo 6 se añade
en forma de una disolución al 25% en hexano a la cámara de
filtración del módulo de ultrafiltración Amicon 401S, adap-
tado a un depósito y una membrana Amicon PM 10 de area to-
tal 40 cm².

25 El depósito del módulo se llena con hexano puro. Du-
rante la ultrafiltración a 20°C y 6 Kg/cm² de presión, el
hexano puro se bombea continua y automáticamente desde el
depósito a la cámara de filtración para compensar el volu-
men ya filtrado. La operación se para después de 7 horas,
tiempo durante el cual la velocidad de flujo permanece cons-
tante y se obtienen 1060 ml de filtrado. El retenido produ-
30 ce 37 gramos de lecitina con un contenido en grasa de 3%.



1 El análisis posterior muestra que el producto desengrasado está prácticamente desprovisto de ácidos grasos libres y de esteroides.

Ejemplo 8

5 Una disolución al 25% de aceite de soja impuro en cloroformo se pone en contacto con una membrana IRIS 3042 que tiene un área de contacto total de 40 cm², a 6 kilogramos por cm² de presión y 22°C en el módulo Amicon 401S. Se obtienen 300 ml de filtrado en 1,75 horas a una velocidad de flujo media de 43 litros por m²/hora, produciendo 101
10 gramos de aceite refinado, que contiene 158 ppm de fósforo en comparación con 860 ppm en el aceite impuro original, correspondiendo la disminución a un 81,6% de rechazo de fósforo por la membrana.

Ejemplo 9

15 Se repite el Ejemplo 8 sobre una disolución al 25% del aceite en acetato de etilo, obteniendo 300 ml de filtrado, recuperados en 1,75 horas a una velocidad de flujo media de 43 litros por m²/hora y proporcionando 71 gramos de aceite refinado. El contenido en fósforo del aceite re-
20 finado es solamente de 11 ppm, equivalente a un 98,7% de rechazo del fósforo por la membrana.

Ejemplo 10

25 63 partes de mezcla impura de aceite de pescado obtenida a partir de diferentes especies de pescado se refinan disolviéndolas en 180 partes de hexano y exponiendo la disolución obtenida al contacto, a 20°C y 6 kilogramos por cm² de presión, con una membrana IRIS 3042 de 40 cm² de área de contacto, colocada en el módulo de ultrafiltración
30 Amicon 401S.



1 Se obtienen 300 ml de filtrado en 40 minutos a una velocidad de flujo media de 112 litros por m²/hora, obteniendo 56 gramos de aceite refinado que se analiza con el aceite impuro según se indica en la Tabla 5.

5 Tabla 5

	Color Lovibond (5 cm)	Indice de yodo	Fósforo	Nitrógeno
10 Aceite de partida impuro	Amar. 10,5 Rojo 20,4	140	28 ppm	61 ppm
Aceite filtrado	Amar. 9,5 Rojo 10,3	137	5 ppm	40 ppm

15 La Tabla 5 muestra que la ultrafiltración lleva a cabo una extracción apreciable de colorantes y fósforo, mientras que el índice de yodo permanece prácticamente inalterado, que indica que no hay fragmentación de glicéridos saturados y no saturados.

Ejemplo 11

20 El efecto sobre las velocidades de flujo del filtrado de la presión y la concentración del retenido se investiga en una serie de ensayos llevados a cabo sobre una mezcla de aceite de soja impuro al 30% que contiene 2,4% de lecitina, en hexano. La disolución se pasa, a 20°C y a presión a una velocidad lineal constante de 0,38 metros/segundo, a través del módulo espiral descrito, adaptado con una membrana IRIS 3042.

25 La velocidad de flujo media se mide durante una primera etapa que da una concentración cuádruple y durante una segunda etapa en la que se logra una ulterior concentración triple, produciendo una concentración total de doce

30



1 veces.

El retenido doce veces del primer ensayo que tiene un contenido en ácidos grasos totales de 47%, se diluye con hexano de nuevo a un contenido en materia grasa del 30% y se concentra de nuevo tres veces, obteniendo en total treita y seis veces. Otros datos aparecen en la Tabla 6 e indican que la velocidad de flujo disminuye cuando progresa la filtración pero aumenta con la presión, que también mejora la separación.

10 Tabla 6

Ensayo	1	2	3
Presión, Kg/cm ²	6	4	2
Velocidad de flujo, l/m ² /hora			
Inicial	130	117	112
Media { 4 veces } concentración	100	89	93
{ 12 veces }	56	76	68
{ 36 veces }	30		
Contenido en fósforo máximo en el filtrado, ppm de aceite	9	16	100
Contenido graso del residuo, porcentaje del retenido (después de extracción con hexano)	57	45	41

25 El residuo procedente del retenido final del primer ensayo corresponde estrechamente en contenido en fosfolípidos a la lecitina comercial pero es fluido a 5°C y transparente. Su viscosidad a 20°C es 6,100 cp y la transparencia con turbidímetro 91%. Esto comparado con la lecitina obtenida comercialmente a partir de la misma carga de aceite impuro, con una viscosidad de 7,970 cp y una transparencia

30



1 del 10%.

La velocidad de flujo es afectada por el aumento en la concentración en el retenido de fosfátidos y glicéridos, aumentando las viscosidades el último. Así, la viscosidad
5 de la mezcla de soja en hexano aumenta desde 0,7 cp al 30% hasta 0,9 al 40% y 2 cp al 50%, produciendo éstas velocidades de flujo medias de 89, 64 y 37 litros/m²/hora a 4 Kg/cm² de presión a través de una membrana IRIS 3042 adaptada al módulo espiral descrito.

10 Por otra parte los fosfolípidos parece que afectan a las velocidades de flujo por efectos de polarización de la concentración en la superficie de la membrana.

El Ejemplo demuestra que se debe buscar un equilibrio entre la magnitud de la concentración, el tiempo utilizado
15 para efectuarla, y el volumen de fluido circulante.

Ejemplo 12

Una mezcla de semilla de nabo impura al 30% en hexano se refina por circulación, a 20°C y 6 Kg/cm² de presión, a través de un módulo Amicon 401S equipado con agitador
20 magnético y una membrana Amicon PM 10. Se efectúa una concentración de 12 veces del retenido de circulado a una velocidad de flujo media de 75 litros/m²/hora. El contenido en fósforo del aceite en el filtrado es nulo, en comparación con 256 ppm del aceite en el aceite original, lo que corresponde a un rechazo de fósforo del 100%. El contenido en azufre del aceite en el filtrado es 9 ppm de aceite, a partir de 25 ppm originales en el aceite impuro, lo que corresponde a un rechazo del 61% de la membrana.

Después de sustituir la membrana por una IRIS 3042 se
30 repite el Ejemplo hasta una concentración de 10 veces a 4



1 Kg/cm² de presión, a una velocidad media de filtración de 41 litros/m²/hora. Ambos contenidos en fósforo y azufre del aceite en el filtrado son 8 ppm en peso del aceite.

Ejemplo 13

5 Mezcla de aceite de soja impuro, según se describe en el Ejemplo 11, se refina mediante circulación, a 20°C y 6 Kg/cm² de presión, a través de una membrana Amicon Diaflo PM 10 acoplada en el módulo 401S, siendo efectuada una concentración de 12 veces. Se analizan trazas de metales en el aceite impuro y en el aceite recuperado a partir del fil-
10 trado.

Se repite el Ejemplo utilizando una membrana IRIS 3042 sobre una segunda mezcla de soja. Los resultados aparecen en la Tabla 7, mostrando una marcada disminución en to-
15 dos los casos excepto para el contenido muy bajo de cobre en el primer aceite.

Tabla 7

	PPM DE METAL EN EL ACEITE			
	Ca	Cu	Fe	Mg
AS impuro, muestra I	136	0,04	1,09	89,2
Aceite filtrado I	2,9	0,04	0,05	1,5
25 AS impuro, muestra II	122	0,17	4,92	120
Aceite filtrado II	3,4	0,06	0,04	2,0

AS = aceite de soja.

30



1

Ejemplo 14

5

300 ml de una disolución al 25% en peso de aceite de ballena impuro en acetona se filtra, a 20°C y 6 Kg/cm² de presión, en el módulo Amicon 401S utilizando una membrana IRIS 3042. Se extraen 300 ml de filtrado en tres fracciones de 100 ml cada una y se mide la velocidad de flujo media para cada una. El aceite de partida y el aceite filtrado recuperado después de la eliminación del disolvente se analiza según se muestra en la Tabla 8

10

Tabla 8

15

20

25

	Volumen	Velocidad de flujo media	Contenido graso total en el filtrado	Lovibond, 5 cm, del aceite	Indice de yodo del aceite
Fr. 1 del filtrado	100 ml	50 l/m ² /hr.	14,1 g	Amar. 10 rojo 9,0	144,5
Fr. 2 del filtrado	100 ml	45 l/m ² /hr.	16,4 g	Amar. 10 rojo 9,5	145,6
Fr. 3 del filtrado	100 ml	38 l/m ² /hr.	19,2 g	Amar. 10 rojo 9,8	145,1
Retenido	90 ml	---	28,3 g	Amar. 10 rojo 29 azul 6	140,3
Aceite de partida	--	---	20. g	Amar 10,5 rojo 20,4 azul 2	142

30

Los resultados muestran que tiene lugar un enriquecimiento significativo de materia grasa total en el retenido, el índice de yodo del cual es algo mas bajo que el del aceite filtrado. En el filtrado se obtiene una mejora sustan-



1 cial en el color del aceite.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la refinación de composiciones de aceites de glicéridos impuras que consiste en la dilución de la composición con un disolvente orgánico según se definió anteriormente, puesta en contacto de una membrana semipermeable con la disolución resultante a presión para separar los constituyentes de diferentes pesos moleculares de la composición en fracciones de retenido y filtrado y recuperación de una composición refinada a partir de por lo menos una de dichas fracciones por eliminación del disolvente de la misma.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1 en el que la citada composición contiene una mezcla de constituyentes de glicéridos y fosfátidos y el disolvente es uno en el que se forman micelas de fosfolípidos.

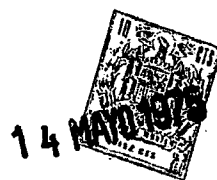
20 3. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que la citada composición contiene aceite vegetal o animal que contiene fosfátidos.

4. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que la citada composición contiene fosfátido impuro procedente de un aceite de glicéridos.

25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la citada composición contiene aceite de soja o de semilla de nabo.

30 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el peso molecular de dicho disolvente no es sustancialmente mayor que el de

ME



- 1 los glicéridos presentes en los aceites de glicéridos.
7. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 6 en el que el peso molecular del disolvente es de 50 a 200.
- 5 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7 en el que el disolvente consiste en un hidrocarburo inerte o un hidrocarburo halogenado inerte.
9. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 8 en el que el disolvente consiste en hexano.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 en el que el disolvente consiste en éster.
11. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 10 en el que el disolvente consiste en un éster de un ácido graso inferior con un alcohol monohídrico inferior.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7 en el que el disolvente consiste en un compuesto carbonilo alifático.
13. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 12 en el que el disolvente consiste en acetona.
- 20 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición se diluye con disolvente suficiente para conseguir una disolución de 10 a 50% en peso de composición en la misma.
15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
- 25 reivindicaciones precedentes en el que la separación se mantiene mediante la dilución con dicho disolvente.
16. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 15 en el que el disolvente se añade para mantener los constituyentes del retenido a concentración sustancialmente
- 30 constante durante la separación.

ME



1 17. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el disolvente se separa por evaporación de por lo menos una de dichas fracciones.

5 18. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la disolución se mantiene en flujo turbulento en contacto con la membrana.

10 19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la membrana consta de un elastómero.

20 20. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 18 en el que la membrana es anisotrópica y consiste en una resina sintética resistente al aceite.

15 21. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 20 en el que el límite de separación de la membrana es de $1,5 \times 10^3$ a 2×10^5 .

20 22. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 20 o 21 en el que el material de la membrana es un poli-mero o copolímero de acrilonitrilo.

25 23. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20 en el que la membrana consiste en una poli-sulfona o una poliamida.

30 24. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la presión aplicada es de 2 a 50 Kg/cm^2 .

 25. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 24 en el que la membrana consiste en una membrana de resina sintética; anisotrópica, resistente al aceite y la presión aplicada es de 2 a 10 Kg/cm^2 .

 26. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las

m e



1 reivindicaciones precedentes en el que la membrana está en
contacto a una temperatura de 10 a 60°C.

5 27. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones precedentes en el que la citada disolución
contiene una mezcla obtenida por extracción de aceite vege-
tal que contiene fosfátidos utilizando el disolvente citado.

10 28. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA REFINACION DE COMPOSICIONES DE ACIETES
DE GLICERIDOS IMPURAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y dos
páginas mecanografiadas.

15 Madrid, 14 de mayo de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P. P.
[Handwritten signature]

20

25

30
[Handwritten initials]