

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21 21	NUMERO 476457	20 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 28 DICIEMBRE-1978	

Cóncedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 897.969	32 FECHA 19-4-1978	33 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	-----------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CMB	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION " UN METODO DE PROCESADO DE SEMILLAS OLEAGINOSAS "

71 SOLICITANTE (S) A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2200 Eldorado Street - Decatur, Illinois 62525 - ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES) Robert Gerald Short y Frank Theodore Orthoerer, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

1 Esta invención se refiere a un método de procesado de
semillas oleaginosas mediante extracción con disolventes, em-
pleando un disolvente ternario que comprende un disolvente
hidrocarbonado oleófilo, un alcohol inferior que es miscible
5 con el agua y con el disolvente hidrocarbonado, y agua, para
producir como uno de los materiales extraídos una miscela
completa que contiene aceite crudo, fosfátidos y los disol-
ventes ternarios. La invención también se refiere a una le-
citina muy dispersable en agua obtenida mediante este méto-
10 do.

 En la extracción con disolventes de semillas oleaginosas
como soja, semilla de algodón, semilla de girasol, colza,
cacahuet y similares, con un sistema disolvente ternario co-
mo hexano/alcohol y agua, una de las dificultades encontra-
15 das ha sido la recuperación del disolvente de la miscela que
lleva el aceite. En el pasado, cuando se utilizaba un disol-
vente hidrocarbonado en cantidad insuficiente, un residuo
oleoso conteniendo un exceso de agua hacía que los fosfáti-
dos (lecitina) se volvieran viscosos y precipitaran prematu-
20 ramente de la fase líquida, planteando con ello problemas en
las conducciones de líquidos del sistema de procesado.

 La patente estadounidense 3.878.232 describe el con-
cepto general de separación de fases en un sistema disolven-
te ternario. En esa patente se indica que, para separar efi-
25 cazmente y retirar una lecitina de gran calidad de una mis-
cela acuosa/lípida mixta, obtenida por extracción con disol-
ventes de copos de soja, es esencial que el alcohol monohí-
drico del sistema constituya más del 40 % y menos del 70 %
del peso de la fase polar de la miscela mezclada. Después la
30 mezcla se separa en una fase polar y una fase no polar. Esta

1 patente indica que la fase no polar está constituida esen-
cialmente por un aceite de alto contenido en lecitina y he-
xano y la fase acuosa o polar resultante contiene práctica-
5 mente la totalidad de los extractos lípidos de la soja que
son solubles en el sistema disolvente agua/alcohol monohí-
drico de la fase polar. Las fases polar y no polar se sepa-
ran por medios convencionales. Véase la columna 7, líneas 16-
67 de la patente estadounidense 3.878.232.

10 La patente estadounidense 3.878.232 no combina las pro-
porciones de disolvente particulares que son importantes pa-
ra el éxito del procedimiento de la presente invención y con
una etapa preliminar de separación de fases para aprovechar
al máximo el principio de la destilación azeotrópica, de
15 gran rendimiento energético, y el principio de la separación
de fases. El procedimiento de esta invención utiliza las ven-
tajas de la separación de fases como medio de ajustar la com-
posición del disolvente para reducir al mínimo las necesida-
des de energía mediante la utilización de la destilación azeo-
trópica en la recuperación del disolvente. Antes de la sepa-
20 ración de fases, las proporciones de disolvente se ajustan
lo necesario para garantizar que toda el agua será separada
durante la destilación del residuo oleoso crudo que contiene
la lecitina, asegurando que la lecitina permanece en suspen-
sión en la fase oleosa hasta una etapa posterior del procedi-
25 miento.

30 La composición disolvente de tres componentes se con-
trola cuidadosamente en este procedimiento para garantizar
que las relaciones de hidrocarburo a alcohol y de alcohol a
agua se mantienen por encima de ciertos límites que garanti-
zan que toda el agua será separada del residuo oleoso crudo

1 no polar después de la separación de fases y de la destilación azeotrópica.

5 La patente estadounidense 3.998.800 se refiere a un método de extracción con disolvente de semillas oleosas, como soja, empleando un disolvente ternario monofásico constituido por 30-90 % en peso de un hidrocarburo no polar (hexano), 10-69,9 % en peso de alcohol (etanol) y 0,1-10 % en peso de agua. Esta patente indica que es crítico mantener un disolvente ternario monofásico y que es importante que el contenido de agua sea inferior al 10 % en peso. La temperatura de extracción descrita es desde unos 30°C hasta el punto de ebullición del sistema, que según se indica es de 56°C. En el Ejemplo 1 de la patente 3.998.800 se indica que el sistema hexano/etanol/agua descrito puede ser reciclado manteniendo la composición constante con un equipo de destilación relativamente sencillo. Se afirma que la mezcla particular del sistema disolvente monofásico de tres componentes es un azeótropo que hierve a 58,7°C. Además se observa que el sistema total hexano/etanol/agua presenta un azeótropo a 56°C en la fase gaseosa que se separa en dos fases al condensar. La fase superior contiene 96,5 % en peso de hexano, 3,0 % en peso de etanol y 0,5 % en peso de agua. La fase inferior contiene 75 % en peso de hexano, 6 % en peso de etanol y 19 % en peso de agua. Aunque esta patente reconoce la existencia de un azeótropo de hexano/etanol/agua que hierve a 56°C y que no se separa en dos fases, la patente no aprovecha las etapas combinadas de separación de fases y destilación azeotrópica para recuperar el disolvente de una forma que es energéticamente eficiente y mediante la cual se recupera de la fase no polar del sistema un producto de le-

1 citina mejorado.

5 Se han presentado varias propuestas para producir una
 lecitina de mejor calidad en la transformación de las semi-
 llas oleosas. Una lecitina más fluida es conveniente desde
10 el punto de vista de la facilidad de manipulación y de dis-
 persión. La patente estadounidense 3.357.918 resume algunos
 de los métodos utilizados para fluidificar la lecitina y esa
 patente se dirige a la adición de sales metálicas divalentes
 a la lecitina para obtener un producto más fluido. El proce-
15 dimiento citado utiliza cationes de calcio, magnesio y alu-
 minio y aniones de cloruro, acetato y nitrato para obtener
 un producto fluido. Por el contrario, el método de esta in-
 vención produce una lecitina de buena calidad sin adición de
 cationes metálicos divalentes.

15 La patente estadounidense 3.962.292 describe otro pro-
 cedimiento para modificar un fosfátido natural y comunicarle
 dispersabilidad en agua. Este último método incluye las eta-
 pas de acilación, hidroxilación y neutralización. Se afirma
 que combinando la acilación y la hidroxilación del fosfáti-
20 do (lecitina) se consigue una dispersabilidad en agua consi-
 derablemente aumentada. De nuevo esta mejora se consigue me-
 diante una etapa adicional que implica un gasto extra.

25 La patente estadounidense 2.615.905 describe el desa-
 margado y desaceitado simultáneos de las semillas de altra-
 muz amargo (una semilla oleosa cultivada en Europa). Para
 ello, se utiliza un disolvente azeotrópico ternario que con-
 tiene agua, un disolvente orgánico polar miscible con agua
 (etanol), un disolvente orgánico lipófilo (benceno, éter de
30 petróleo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, cloro-
 formo y similares). El disolvente lipófilo preferido es el

1 benceno. El punto de ebullición del azeótropo es 64,9° cuando
 contiene alrededor del 74 % de benceno, 18,3 % de etanol
 y 7,7 % de agua. El disolvente preferido contiene un poco
5 más de etanol para evitar la separación en dos capas a tem-
 peraturas más bajas. Véase la patente estadounidense número
 2.615.905, columna 4, líneas 22-51. Aunque esta patente ase-
 gura que la proporción de agua en la mezcla de disolvente y
 agua no debe ser superior al contenido en agua de la mezcla
10 azeotrópica ternaria, no especifica una relación de disol-
 vente lipófilo a disolvente polar miscible con agua ni des-
 cribe una etapa inicial de separación de fases para facili-
 tar la destilación azeotrópica.

 Se han descrito otros sistemas de extracción con di-
 solventes para procesar la soja y obtener lecitina. Por ejem-
15 plo, la patente estadounidense 3.268.335 describe la extrac-
 ción con hexano de copos de soja para obtener un aceite de
 soja no desgomado saturado de disolvente. El hexano disol-
 vente se separa por destilación y el aceite se somete a un
 tratamiento con agua y centrifugación. Se obtiene un aceite
20 desgomado y una emulsión de lecitina. La emulsión de leciti-
 na se seca y después se trata con acetona para producir acei-
 te y fosfátido de soja. El fosfátido se somete a un trata-
 miento con alcohol para producir fosfátidos solubles en al-
 cohol e insolubles en alcohol. Por el contrario, el proceso
25 de tratamiento con disolvente de esta invención recupera en
 la fase oleosa prácticamente la totalidad de una lecitina
 muy dispersable en agua.

 Esta invención proporciona un método de transforma-
 ción de semillas oleosas por extracción con disolventes uti-
30 lizando un disolvente ternario que comprende un disolvente

1 hidrocarbonado oleófilo, un alcohol inferior que es miscible
con agua y con el disolvente hidrocarbonado y agua, para pro-
ducir como uno de los materiales extraídos una miscela com-
5 pleta que contiene aceite crudo, fosfátidos y los disolven-
tes ternarios, cuyo procedimiento se caracteriza porque la
miscela completa se separa en una fase superior y otra infe-
rior, donde la fase superior contiene: aceite crudo, fosfáti-
dos, disolvente hidrocarbonado, alcohol inferior y agua, en
10 unas relaciones de disolventes por lo menos iguales a las re-
laciones de los respectivos disolventes en el azeótropo ter-
nario formado por los disolventes cuando se calientan a la
temperatura del vapor azeotrópico, y después la fase superior
se somete a la acción del calor para que los disolventes ter-
narios se vaporicen a su temperatura de destilación azeotró-
15 pica para separar prácticamente la totalidad del agua de la
fase superior y producir una fase líquida no acuosa que con-
tiene el aceite y los fosfátidos.

Esta invención también proporciona un método de trans-
formación de semillas oleosas que contienen cloruro de colina
20 mediante extracción con un disolvente ternario, en el cual
los disolventes ternarios contienen un disolvente hidrocarbo-
nado oleófilo, un alcohol inferior miscible con agua y con
el disolvente hidrocarbonado y agua, y uno de los materiales
extraídos es una miscela completa que contiene aceite crudo,
25 fosfátidos y los disolventes ternarios, siendo las relacio-
nes de los disolventes por lo menos iguales a las relaciones
de los respectivos disolventes en el azeótropo ternario for-
mado por los disolventes cuando se calientan a su temperatu-
ra de vaporización azeotrópica, cuyo método se caracteriza
30 por separar una fase líquida no acuosa que contiene aceite

1 y fosfátidos (lecitina) sometiendo los disolventes ternarios
a la acción del calor para que se vaporicen a su temperatu-
ra de destilación azeotrópica y después recuperar de la fase
5 líquida no acuosa un producto fosfátido (lecitina) no disper-
sable en agua, conteniendo dicho producto fosfátido alrede-
dor de 1800 ppm de cloruro de colina.

Por lo tanto, esta invención constituye un método me-
jorado de manipulación de disolventes ternarios en procedi-
mientos que utilizan estos disolventes para la extracción del
10 aceite de las semillas oleosas. Se espera que las ventajas
de este método rijan en la mayoría de los procesos de extrac-
ción de semillas oleaginosas con disolventes ternarios pero,
en especial, es aplicable a los procesos de extracción con
disolventes ternarios en los que hay agua en la miscela oleo-
15 sa extraída de la semilla oleaginosa en la que la miscela
oleosa incluye una sustancia gomosa dispersable en agua tal
como un fosfátido (lecitina). Estas sustancias tienen tenden-
cia a hidratarse en la miscela oleosa desolventizada o par-
cialmente desolventizada en presencia de agua.

20 Mediante este método se elimina prácticamente todo el
agua de la miscela oleosa mediante destilación azeotrópica de
los disolventes ternarios de la misma, teniendo cuidado de
que los disolventes se encuentren en la miscela oleosa en
proporciones que garanticen una separación prácticamente com-
25 pleta del agua mediante destilación azeotrópica. Las propor-
ciones pueden ser ajustadas simplemente agregando uno cual-
quiera o más de los disolventes o mediante la separación de
fases cuidadosa antes de la destilación o mediante una com-
binación de ambos procedimientos. Cuando se dispone de una
30 miscela oleosa procedente de un segundo proceso de extracción

1 de semillas oleaginosas utilizando uno o más de los disolven-
tes, esta miscela puede mezclarse con una miscela acuosa pa-
5 ra ajustar las relaciones de disolvente, con o sin separa-
ción de fases, a los valores que permitirán separar prácti-
camente la totalidad del agua de la miscela mezclada por des-
tilación azeotrópica.

Las semillas oleaginosas que pueden someterse a ex-
tracción con disolventes para obtener una miscela oleosa que
después puede ser tratada por el método de esta invención
10 son las de soja, algodón, girasol, cártamo, lino (linaza),
sésamo, altramuz, maíz, colza, cacahuet, coco, guisante de
campo y haba. La descripción detallada que sigue muestra la
aplicación del método a la soja.

El sistema disolvente contiene un disolvente lipófilo
15 y un disolvente orgánico miscible con el disolvente lipófi-
lo y el agua. El agua puede introducirse en el sistema inten-
cionadamente o como humedad de la semilla oleaginosa o de al-
guna otra forma. Los disolventes lipófilos típicos son: al-
canos como hexano; alcanos sustituidos como diclorodifluor-
20 metano; y posiblemente otros hidrocarburos incluidos los al-
quenos como el benceno. Se prefiere el hexano. Los posibles
disolventes miscibles con agua son: alcoholes inferiores co-
mo butanol, alcohol isopropílico, etanol y metanol; cetonas
como acetona y alcoholes sustituidos. Se prefiere el etanol.
25

La principal ventaja del procedimiento de esta inven-
ción es que mejora la manipulación de las mezclas oleosas,
que contienen disolventes que incluyen agua y también inclu-
yen materiales hidratables que tienen tendencia a desgomar-
se después de que los disolventes han sido separados parcial-
30 mente, sin separar también prácticamente la totalidad del

1 agua. El procedimiento de esta invención permite separar prác-
ticamente la totalidad del agua mediante operaciones que in-
cluyen el ajuste de las relaciones de disolvente en la misce-
5 la oleosa, la separación de fases y la destilación azeotrópi-
ca de prácticamente la totalidad del agua para separarla de
la miscela oleosa que contiene los materiales hidratables.
También se obtiene mediante el procedimiento de esta inven-
ción un material hidratable con una mayor dispersabilidad en
agua.

10 De acuerdo con la invención, la semilla oleaginosa
es preferiblemente la soja, en cuyo caso el disolvente terna-
rio contiene hexano, un alcohol inferior, v.g. etanol, y
agua. En general, después de la destilación azeotrópica para
separar prácticamente la totalidad del agua de la fase supe-
15 rior, la fase líquida no acuosa resultante se calienta para
separar prácticamente la totalidad del hexano y del alcohol
inferior residuales, dejando solamente un aceite crudo que
contiene los fosfátidos y después los fosfátidos se separan
del aceite crudo.

20 De acuerdo con una realización de la invención, se ob-
tiene una lecitina muy dispersable en agua que contiene al-
rededor de 282 ppm de tocoferol, 628 ppm de cloruro de colina
y esteroides en una proporción total de 0,72 % en peso que se
desglosa en 0,16 % de campesterol, 0,17 % de estigmasterol y
25 0,39 % de silosterol. De acuerdo con otra realización de es-
te invento, se obtiene una lecitina muy dispersable en agua
que contiene alrededor de 363 ppm de tocoferol, 1800 ppm de
cloruro de colina y esteroides en una proporción total de
0,54 % en peso que se desglosa en 0,13 % de campesterol,
30 0,13 % de estigmasterol y 0,28 % de silosterol.

1 Para garantizar la separación de prácticamente la totalidad del agua de la miscela oleosa por destilación azeotrópica, las relaciones de disolvente después de la separación de fases deben ser (o deben ajustarse para que sean)

5 las siguientes: como mínimo 7,1 partes de hexano por 1 parte de etanol y 4,0 partes de etanol por 1 parte de agua. La temperatura de destilación azeotrópica en el caso del sistema hexano/etanol/agua es alrededor de 56°C a la presión atmosférica y preferiblemente la destilación se prosigue hasta que

10 la temperatura de la fase de vapor difiere de 56°C para garantizar la separación completa del agua de la fase superior. Después la destilación puede proseguirse a unos 58,7°C (que es la temperatura de evaporación del disolvente binario) hasta que de nuevo cambia la temperatura de la fase de vapor,

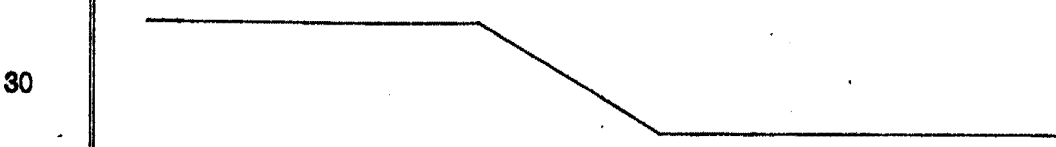
15 garantizando con ello la separación completa del etanol de la fase líquida no acuosa. A continuación puede proseguirse la destilación a una temperatura de unos 68,7°C (que es la temperatura de vaporización del hexano) hasta que de nuevo cambia la temperatura, para garantizar la separación prácticamente completa del hexano de la fase no acuosa.

20

 Posteriormente los fosfátidos pueden ser desgomados de la fase líquida no acuosa mediante la adición de agua para hidratar los fosfátidos y los fosfátidos hidratados resultantes pueden ser separados del aceite por centrifugación.

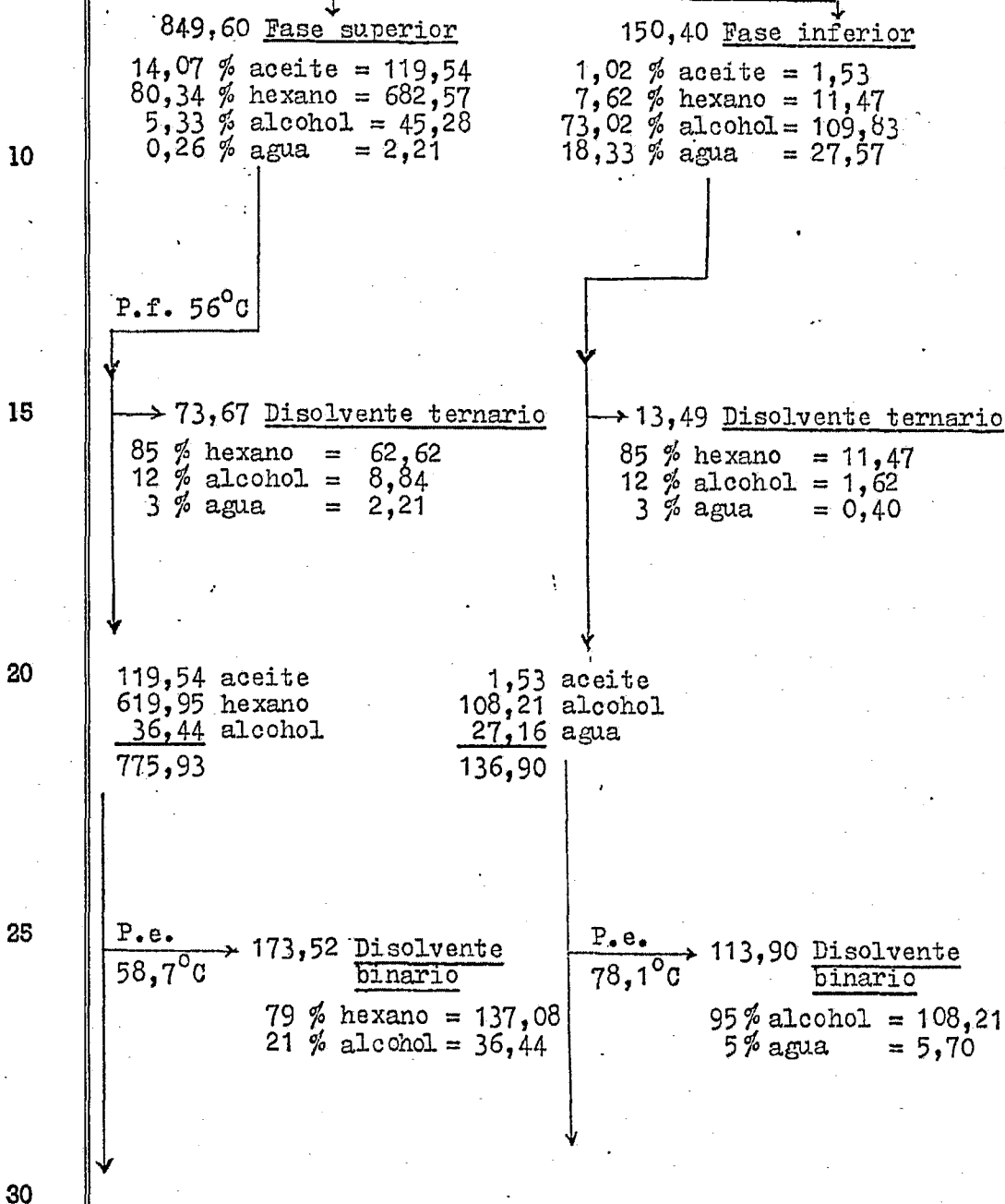
25

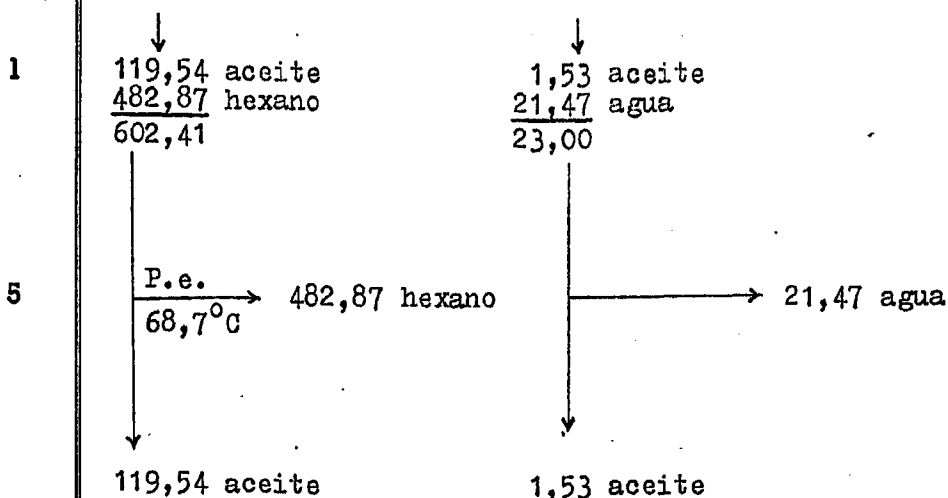
 A continuación damos un esquema general de un ejemplo de este procedimiento:



1 Separación de fases de la miscela completa y desolventización teórica

<u>Composición inicial</u>	<u>Aceite</u>	<u>Hexano</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Agua</u>
888,89 miscela completa	121,07	694,04	70,67	3,11
88,89 alcohol al 95 %			84,44	4,44
22,22 agua				22,22
1000,00 partes totales [†]	121,07	694,04	155,11	29,77





10

Análisis:	1,19 % N	5,86 % sacarosa
	8,33 % azúcares	0,52 % rafinosa
	0,0152 % Ca ⁺²	1,95 % estaquiosa
	0,0136 % Hg ⁺²	
	2,963 % fosfátidos	

* Salvo indicación en contrario, todas las cantidades se dan en partes.

15 En el esquema anterior, las 888,89 partes de miscela completa están constituidas por 121,07 partes de aceite, 694,04 partes de hexano, 70,67 partes de alcohol y 3,11 partes de agua. Estas cantidades relativas proporcionan una relación de hexano/alcohol igual al 9,82 y una relación de alcohol/agua igual a 22,72, que es muy superior a las relaciones mínimas de 7,1 hexano/alcohol y 4,0 alcohol/agua requeridas para obtener una separación completa por destilación azeotrópica de toda el agua del sistema.

25 Sin embargo, las proporciones de disolvente citadas producen un sistema monofásico, de manera que se agregan alcohol y agua en la cantidad indicada para forzar una separación de fases pero para mantener todavía las relaciones de disolvente en la fase no polar por encima de las requeridas para permitir la destilación azeotrópica del disolvente ternario de la fase polar resultante y la separación completa

30

1 del agua del residuo oleoso que queda después de haber completado la destilación azeotrópica del disolvente ternario.

5 Después de la adición de 88,89 partes de alcohol al 95 % y 22,22 partes de agua, puede verse que las proporciones iniciales de hexano/alcohol y agua en la composición de partida son tales que el contenido total de hexano es inferior a 7,1 veces el de alcohol. Sin embargo, el contenido de alcohol es superior a cuatro veces el de agua en el sistema total. Estas proporciones son suficientes para forzar una separación de fases.

10 La relación de hexano a alcohol en la miscela completa monofásica es superior a 7,1:1 y la relación de alcohol a agua en la miscela completa es muy superior a 4:1 y este sistema monofásico no se separa fácilmente, aunque la miscela completa puede ser sometida a la destilación azeotrópica ya que las relaciones de los disolventes son suficientemente altas. Esta posible realización del método y los resultados obtenidos serán discutidos más adelante.

15 En la realización antes descrita, lo más importante es obtener un buen efecto de "reparto" en la separación de fases de manera que prácticamente la totalidad de los componentes indeseables pasen a la fase polar inferior. Por esta razón, se agregan alcohol y agua adicionales a la miscela completa de manera que después de la separación de fases, las relaciones de hexano/alcohol y alcohol/agua sean superiores a 7,1 y 4, respectivamente, en la fase superior no polar para facilitar la destilación azeotrópica de los disolventes y la separación prácticamente completa del agua del residuo oleoso crudo que contiene la lecitina. Puede observarse que la relación hexano/alcohol es de 15,07:1 y la

1 relación agua/alcohol es de 20,49:1 en la fase superior, después de la separación de fases como se ha indicado en el esquema anterior.

5 Esta fase superior que contiene el disolvente ternario, el aceite de soja crudo y la lecitina, se somete a destilación en un evaporador de película ascendente o en otro equipo adecuado capaz de calentar la mezcla líquida para vaporizar la mezcla disolvente. Es en este momento cuando el mantenimiento de las relaciones mínimas de hexano/alcohol y alcohol/agua es importante. Debido a que hay en el sistema hexano y alcohol suficiente y no un exceso de alcohol ni de agua, todo el agua es arrastrada al condensado de destilación y es recogida para su recuperación y posterior reutilización. Es importante separar todo el agua del aceite de soja crudo en este punto debido a que la presencia de agua produce un desgomado prematuro de los fosfátidos (lecitina) en el residuo de aceite crudo procedente de la etapa de destilación.

15 Hay otra ventaja importante en el uso de las relaciones indicadas. La destilación se realiza a la temperatura más baja posible (56°C), que es el punto de ebullición del azeótropo de hexano/alcohol/agua a la presión atmosférica. Cuando todo el agua se ha separado del líquido, la temperatura de vaporización de la mezcla residual de hexano/alcohol cambia a $58,7^{\circ}\text{C}$ y esta mezcla disolvente binaria se separa en una relación de 79 % de hexano/21 % de alcohol, quedando solamente hexano y aceite de soja con lecitina en el residuo, pero formando una solución estable que no se "desgoma" prematuramente.

20
25
30 La mezcla líquida de aceite/hexano que contiene la

1 lecitina entra entonces en un evaporador de película descen-
dente provisto de un sistema de vacío. Prácticamente la tota-
lidad del hexano, salvo algunas trazas, es separada a la tem-
peratura de vaporización de unos 50-55°C y a una presión ab-
5 soluta de unas 14,5-20 pulgadas de mercurio (368-508 mm Hg)
en el evaporador de película descendente.

El aceite crudo que contiene la lecitina se somete
después a arrastre "de vapor" para separar las últimas tra-
zas de hexano. Se pulverizan sobre el aceite cantidades tra-
10 za de agua caliente en contracorriente con el aceite. Median-
te esta acción se separan las cantidades traza residuales de
hexano y la pequeña cantidad de agua utilizada se evapora,
dejando solamente el aceite que contiene la lecitina.

El aceite de soja crudo conteniendo lecitina se en-
15 vía después a la refinería de aceite para su posterior trans-
formación en la cual se incluye una etapa de desgomado. En
esta etapa, la lecitina se separa (fosfátidos) del aceite.

El desgomado del aceite para separar la lecitina (fos-
fátidos) puede realizarse por diferentes métodos. El siguien-
20 te método es típico. El aceite crudo se calienta a unos 71°C
y se añade anhídrido acético, seguido de la adición de agua
para formar una mezcla de hidrato de lecitina (fosfátido)/acei-
te. Esta mezcla se somete después a una técnica de separación,
como centrifugación. El aceite desgomado se separa centrifuga-
25 mente de la lecitina hidratada y se envía a una operación de
procesado adicional y a otras etapas de refinado final.

Después se seca el fosfátido lecitina hidratada que
ha sido separado por centrifugación. La composición de la le-
citina seca es aproximadamente la siguiente:

30

1	<u>Tocoferol (ppm)</u>	<u>Cloruro de colina (ppm)</u>	<u>Esteroles %, Total</u>
	282	628	0,72
	<u>Campesterol (%)</u>	<u>Estigmasterol (%)</u>	<u>Silosterol (%)</u>
5	0,16	0,17	0,39

Esta lecitina presenta buena dispersabilidad y puede combinarse con las lecitinas obtenidas de los aceites de soja convencionales extraídos con hexano, sin ningún efecto adverso.

10

En otra realización del procedimiento antes indicado, la miscela completa se somete a destilación azeotrópica sin haberla sometido primero a separación de fases pero habiendo ajustado la relación de disolventes en la medida necesaria.

15

Sorprendentemente, puede obtenerse a partir del aceite crudo una lecitina muy dispersable en agua. El método de separación de esta lecitina generalmente sigue el proceso antes descrito pero sin la etapa de separación de fases. La lecitina altamente dispersable en agua obtenida da el siguiente análisis aproximado:

20

	<u>Tocoferol (ppm)</u>	<u>Cloruro de colina (ppm)</u>	<u>Esteroles %, Total</u>
	363	1800	0,54
	<u>Campesterol (%)</u>	<u>Estigmasterol (%)</u>	<u>Silosterol (%)</u>
25	0,13	0,13	0,28

30

La proporción sorprendentemente alta de cloruro de colina y la proporción considerablemente más alta de tocoferol son las principales diferencias entre esta lecitina muy dispersable en agua y la lecitina dispersable en agua antes descrita. Actualmente se cree que, cuando se utiliza la se-

1 paración de fases en el proceso anterior; hay cloruro de co-
lina adicional que acompaña al alcohol disolvente. También
se cree que la proporción mucho mayor de cloruro de colina
5 en la lecitina obtenida en la destilación azeotrópica direc-
ta sin previa separación de fases contribuye a su dispersa-
bilidad en agua considerablemente mayor.

En la realización del invento mostrada en el esque-
ma anterior, la mayor parte del alcohol pasa a la fase polar
inferior y se cree que la proporción principal del cloruro
10 de colina que ha sido extraído con disolvente es arrastrada
a esta fase polar inferior. La posterior transformación de
esta fase polar inferior es descrita aquí más adelante.

La lecitina altamente dispersable en agua obtenida
mediante el procedimiento que hemos descrito en lo inmediata-
15 mente anterior, (sin separación de fases) es útil en mezclas
con lecitinas de menor dispersabilidad en agua, que de otra
forma requieren normalmente una modificación alcalina o al-
gún otro tipo de modificación para que estas lecitinas sean
dispersables en agua. Se ha descubierto que mezclando alrede-
20 dor de 10-30 % en peso de la lecitina dispersable en agua con
90-70 % de lecitina sin tratar obtenida de un aceite extraí-
do con hexano, se obtiene un producto de lecitina mezclada
con buena dispersabilidad en agua.

Se han realizado ensayos de emulsificación para com-
25 parar la lecitina mezclada de esta invención con una leцитi-
na corriente y con una lecitina modificada con álcali. El
producto de lecitina mezclada es casi equivalente a la leci-
tina modificada con álcali (obtenida a partir de aceite ex-
traído con hexano y después tratada con álcali). Cuando el
30 producto de lecitina mezclada se somete a la modificación

1 con álcali, pierde su estabilidad de emulsificación, de ma-
nera que es evidente que no solo el producto mezclado no re-
quiere la modificación con álcali sino que realmente este
tratamiento es perjudicial para sus propiedades de emulsifi-
5 cación.

Volviendo al esquema del procedimiento, debe obser-
varse que la fase polar inferior resultante de la separación
de fases contiene muy poco aceite, una cantidad relativamen-
te grande de alcohol, una cantidad algo menor de agua y una
10 cantidad todavía menor de hexano. La relación hexano/alcohol
es alrededor de 0,1:1 y la relación alcohol/agua es alrede-
dor de 3,8:1. Alrededor del 10 % de esta mezcla disolvente
es capaz de destilar azeotrópicamente a 56°C y a la presión
atmosférica para separar el hexano y recuperarlo para su re-
15 utilización en el sistema de extracción. El residuo de esta
destilación contiene una proporción importante de alcohol
(108,21 partes), una cantidad menor de agua (27,16 partes) y
una pequeña cantidad de aceite (1,53 partes).

La mezcla disolvente de alcohol/agua que contiene la
20 pequeña cantidad de aceite residual se somete a destilación
y se evapora a 78°C en forma de mezcla de 95 % de alcohol/5 %
de agua, dejando solamente el pequeño aceite residual y
21,47 partes de agua. Después el agua puede separarse de es-
te aceite por medios convencionales, tal como separación de
25 fases. Este aceite crudo residual da el análisis indicado en
el esquema. Este aceite crudo residual minoritario se envía
después a un sistema de preparación de piensos para animales
donde se combina con otros residuos solubles condensados de
la soja. Como los residuos contienen un porcentaje relativa-
30 mente alto de azúcares (sacarosa, rafinosa y estaquiosa), se

1 ha encontrado que los solubles de soja condensados constitu-
yen un excelente sucedáneo de los ligantes de melazas de ca-
fia de azúcar en los piensos animales, incluidos los bloques
5 alimentarios para animales. Los bloques resultantes presen-
tan mejores propiedades de resistencia a la intemperie. Es-
te bloque alimentario animal mejorado ha sido protegido por
una solicitud de patente distinta y no forma parte de esta
invención.

10 Los siguientes ejemplos específicos ilustran la im-
portancia de las etapas combinadas de esta invención para
obtener todas las ventajas en el proceso global mejorado, en-
tre las que se encuentran la conservación de la energía, la
mejor separación de fases y separación del subproducto, fa-
cilidad de manipulación y obtención de un subproducto leci-
15 tina más dispersable en agua.

Las ventajas obtenidas con una miscela oleosa que
presenta las relaciones apropiadas de hexano/alcohol y al-
cohol/agua de 7,1:1 y 4:1 como mínimo, respectivamente, es-
tán ilustradas en el siguiente ejemplo:

20 EJEMPLO 1

Una miscela oleosa de la siguiente composición se
somete a desolventización sin separación previa de fases a
la presión atmosférica:

25 <u>Composición de la miscela oleosa</u>	<u>Relaciones de disolvente</u>
11,29 % aceite	hexano/alcohol 7,2:1
1,11 % agua	
10,67 % alcohol	alcohol/agua 9,6:1
76,93 % hexano	

30 La desolventización se realiza a 56°C (la tempera-
tura de vaporización del azeótropo ternario de hexano/alco-

1 hol/agua). La desolventización se interrumpe cuando la tempe-
ratura varía. El residuo monofásico asciende al 33,33 % del
peso total de la miscela oleosa antes de la desolventización
y contiene solamente aceite y hexano, según demuestra su aná-
5 lisis. El disolvente ternario que se vaporiza y después se
condensa contiene 85 % de hexano/12 % de alcohol y 3 % de
agua. La totalidad del agua y solamente una pequeñísima can-
tidad de alcohol arrastrado se separan del residuo desolven-
tizado. El azeótropo ternario obtenido por desolventización
10 de la miscela oleosa anterior contiene 31,45 partes de hexa-
no (85 % en peso), 4,44 partes de alcohol (12 % en peso) y
1,11 partes de agua (3 % en peso). La temperatura de ebulli-
ción de la mezcla cambia después a 58,7°C, que es la tempera-
tura de vaporización del azeótropo binario de hexano/alcohol
15 y destilan 23,44 partes de hexano (79 % en peso) y 6,23 par-
tes de alcohol (21 % en peso) y el resto está constituido por
22,04 partes de hexano (66,13 % en peso) y 11,29 partes de
aceite crudo conteniendo lecitina (33,87 % en peso). Después
se evapora el hexano a 68,7°C, dejando el aceite crudo que
20 contiene la lecitina.

EJEMPLO 2

25 Cuando una miscela oleosa con una relación de hexa-
no/alcohol inferior a 7,1:1 se desolventiza sin previa sepa-
ración de fases, incluso cuando la relación de alcohol/agua
es de 4:1, como mínimo, los resultados son menos convenien-
tes, como se observa a continuación:

1	<u>Composición de la miscela oleosa</u>	<u>Relación de disolvente</u>
	8,99 % aceite	hexano/alcohol 1,58:1
	7,13 % agua	
	32,51 % alcohol	alcohol/agua 4,56:1
	51,37 % hexano	

5 La desolventización parcial se realizó a la presión atmosférica y a una temperatura de 56°C como antes hasta que la temperatura varió. En este momento, quedaba el 54,7 % de la miscela oleosa, habiéndose separado solamente el 45,3 % por destilación azeotrópica. El residuo estaba constituido por tres fases (dos fases formando capa con gotas de una tercera fase en cada una de las capas) y tenía la siguiente composición:

10

Composición del residuo de aceite y disolvente

15

19,85 % aceite
12,12 % agua
57,28 % alcohol
10,76 % hexano

20

La presencia del agua en el residuo oleoso es indeseable y crea un estado trifásico indeseado que hace más difícil la posterior separación de los disolventes del aceite crudo. Se cree que las gotas de cada fase del sistema están formadas por agua y las relaciones inadecuadas de disolventes han complicado innecesariamente la separación posterior de los disolventes del aceite de soja crudo que contiene la lecitina.

25

EJEMPLO 3

Quando la relación alcohol/agua es inferior a 4:1, aunque la relación hexano/alcohol sea superior a 7,1:1, aparece un grave problema de desgomado prematuro, como se ilustra a continuación:

30

1	<u>Composición de la miscela oleosa</u>	<u>Relación de disolvente</u>
	11,00 % aceite	hexano/alcohol 7,21:1
	2,99 % agua	
	10,48 % alcohol	alcohol/agua 3,52:1
	75,47 % hexano	

5 Se realiza la desolventización parcial como se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2. Aunque se separan por destilación azeotrópica a una temperatura de 56°C 86,2 % de la miscela oleosa, el residuo contiene un exceso de agua y el aceite se desgoma prematuramente. Esto crea un grave problema de manipulación del aceite y ensucia los conductos de desolventización.

EJEMPLO 4

15 Este ejemplo ilustra las importantes ventajas de recuperación de aceite, recuperación de disolvente y recuperación de lecitina que se obtienen mediante la separación inicial de fases de la miscela oleosa que no contiene las relaciones mínimas requeridas de disolventes, en combinación con la observancia de las relaciones de disolventes requeridas en la fase no polar antes de la desolventización.

20	<u>Composición de la miscela oleosa</u>	<u>Relaciones iniciales de disolvente</u>
	19,13 % aceite	hexano/alcohol 3,37:1
	1,88 % agua	
	18,08 % alcohol	alcohol/agua 9,62:1
	60,91 % hexano	

25 La miscela anterior no se desolventiza adecuadamente a las relaciones de disolventes indicadas, como ha ilustrado el Ejemplo 2. Esta miscela oleosa se somete primero a una separación de fases para dar las siguientes fases:

30

1	<u>84,35 % de fase no polar</u>	<u>15,65 % de fase polar</u>
	22,19 % aceite	2,64 % aceite
	1,01 % agua	6,57 % agua
	8,09 % alcohol	71,92 % alcohol
	68,71 % hexano	18,87 % hexano

5 La fase no polar anterior contiene 97,86 % o casi 98 % de aceite y presenta una relación hexano/alcohol de 8,02 y una relación alcohol/agua de 8,50, ambas muy por encima de las relaciones mínimas requeridas para desolventizar con éxito el aceite, como se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior. Naturalmente, la fase polar se trata de forma convencional como se ha indicado antes en el esquema del procedimiento.

15 Debido a la sencilla y eficaz separación de fases desde el punto de vista energético, las ventajas de la destilación azeotrópica de menor consumo de energía pueden ser aprovechadas para separar el aceite crudo de los disolventes de extracción ternarios. Debido a la separación total del agua que es posible observando las relaciones mínimas de disolventes, el fosfátido (lecitina) contenido en el aceite

20 crudo no se desgoma prematuramente. Después se obtiene de este aceite una lecitina dispersable en agua mejorada, con mayor dispersabilidad en agua, en la estación habitual de desgomado del proceso.

25 Puede realizarse una separación de fases en primer lugar en la miscela completa que contiene el aceite crudo, la lecitina y los disolventes ternarios para garantizar que las relaciones de hidrocarburo a alcohol y de alcohol inferior a agua se mantienen por encima de un cierto valor mínimo que garantiza que la totalidad del agua es separada del

30 aceite crudo residual durante la recuperación de los disol-

1 ventes por destilación azeotrópica. La separación del agua evita el desgomado prematuro de la lecitina del aceite crudo residual.

5 En otra realización, la miscela oleosa completa resultante del proceso de extracción con disolvente ternario se somete a desolventización por destilación azeotrópica sin someterla primero a la separación de fases. En primer lugar se ajustan lo necesario las relaciones de disolventes antes de la desolventización para garantizar la separación de todo el agua del disolvente. Cuando se sigue este último procedimiento, se obtiene una lecitina altamente dispersable en agua con un contenido en cloruro de colina desusadamente alto. Esta lecitina altamente dispersable en agua puede mezclarse con una lecitina extraída con un disolvente hidrocarbonado de menor dispersabilidad en agua para mejorar la dispersabilidad global en agua de la lecitina mezclada.

15 Las lecitinas dispersables en agua obtenidas por el procedimiento de esta invención pueden utilizarse en alimentos y en muchas aplicaciones industriales. Constituye un excelente agente emulsificante y tiene buenas propiedades humectantes. La lecitina también se emplea en los piensos líquidos para animales, por ejemplo la lecitina de soja se utiliza como sucedáneo de la alimentación líquida de las terneras de manera que la leche de la vaca pueda ser vendida como alimento humano.

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

REIVINDICACIONES

30 1. Un método de procesado de semillas oleaginosas por extracción con disolventes, utilizando un disolven-

1 te ternario que comprende un disolvente hidrocarbonado oleó-
filo, un alcohol inferior que es miscible con el agua y con
el disolvente hidrocarbonado, y agua, para producir, como
5 uno de los materiales extraídos, una micela completa que
contiene aceite crudo, fosfátidos y el disolvente ternario;
cuyo método comprende:
a) separar la micela completa en una fase superior y una fa-
se inferior, donde la fase superior contiene aceite crudo,
fosfátidos, disolvente hidrocarbonado, alcohol inferior y
10 agua en unas relaciones de disolventes por lo menos iguales
a las relaciones de los respectivos disolventes en el azeo-
tropo ternario formado por los disolventes cuando se calien-
tan a la temperatura del vapor azeotrópico;
b) someter a la fase superior a la acción del calor para
15 que los disolventes ternarios se evaporen a su temperatura
de destilación azeotrópica para separar practicamente la
totalidad del agua de la fase superior y producir una fase
líquida no acuosa que contiene el aceite y los fosfátidos con
la condición de que, opcionalmente, pueda no llevarse a ca-
20 bo la etapa a) de separación de fases con lo que la calefac-
ción se efectúa directamente sobre la micela completa que
contiene el aceite crudo, los fosfátidos y los disolventes
ternarios, separándose igualmente una fase líquida no acuo-
sa con el aceite y los fosfátidos;
25 c) si se desea, recuperar de la fase líquida no acuosa un
producto fosfátido altamente dispersable en agua que contie-
ne alrededor de 1800 ppm de cloruro de colina.

30 2. Un método según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la semilla oleaginosa es soja y los disolven-
tes ternarios están constituidos por hexano, un alcohol in-

1 ferior y agua.

3. Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque el alcohol inferior es etanol.

5 4. Un método según la reivindicación 3, caracterizado porque las relaciones de disolventes después de la separación de fases son como mínimo de 7,1 partes de hexano:1 parte de etanol y 4,0 partes de etanol:1 parte de agua.

10 5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de destilación azeotrópica es alrededor de 56°C a la presión atmosférica y la destilación se prosigue hasta que la temperatura de la fase de vapor varía de 56°C, asegurando con ello la separación completa del agua de la fase superior.

15 6.-- Un método según la reivindicación 5, caracterizado porque la destilación se prosigue después a unos 58,7°C, que es la temperatura de vaporización del disolvente binario, hasta que la temperatura de la fase de vapor cambia de nuevo, asegurando con ello la separación completa del etanol de la fase líquida no acuosa.

20 7. Un método según la reivindicación 6, caracterizado porque la destilación se prosigue a una temperatura de unos 68,7°C, que es la temperatura de vaporización del hexano, hasta que la temperatura cambia de nuevo para asegurar la separación prácticamente completa del hexano de la fase líquida no acuosa.

25 8. Un método según la reivindicación 7, caracterizado porque los fosfátidos son posteriormente separados por desgomado de la fase líquida no acuosa mediante la adición de agua para hidratar los fosfátidos y los fosfátidos hidratados resultantes son después separados por centrifu-

30

1 gación del aceite.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los fosfátidos contienen una lecitina altamente dispersable.

5 10. Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque la fase líquida no acuosa resultante se calienta para separar prácticamente la totalidad del hexano y del alcohol inferior restantes, dejando solamente un aceite crudo que contiene los fosfátidos y después se separan los fosfátidos del aceite crudo.

10 11. Un método según reivindicación 10, donde el fosfátido es una lecitina altamente dispersable en agua, que contiene alrededor de 282 ppm de tocoferol, 628 ppm de cloruro de colina y una cantidad total de esteroides de 15 0,72% en peso que incluye un 0,16% de campesterol, 0,17% de estigmasterol y 0,39% de silosterol.

12. Un método según la reivindicación 1, donde las semillas oleaginosas contienen cloruro de colina, donde no se lleva a cabo la etapa a) y se lleva a cabo la etapa 20 c), siendo el producto fosfátido recuperado, lecitina.

13. Un método según la reivindicación 12, caracterizado porque la semilla oleaginosa es soja y los disolventes ternarios contienen hexano, un alcohol inferior y agua.

25 14. Un método según la reivindicación 13, caracterizado porque el alcohol inferior es etanol.

15. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque las relaciones de disolventes antes de la

30

1 separación se ajustan como mínimo a 7,1 partes de hexano:1
parte de etanol y 4,0 partes de etanol:1 parte de agua, por
adición de uno o más de los disolventes.

5 16. Un método según la reivindicación 15, donde
los disolventes ternarios destilan a una temperatura de unos
56°C a la presión atmosférica, caracterizado porque la desti-
lación se prosigue hasta que la temperatura de la fase de
vapor varía de 56°C, asegurando con ello la separación prác-
ticamente completa del agua de la fase superior.

10 17. Un método según la reivindicación 12, carac-
terizado porque la fase líquida no acuosa resultante se ca-
lienta para separar prácticamente la totalidad del hexano y
del alcohol inferior restantes, dejando solamente un aceite
crudo que contiene los fosfátidos y después los fosfátidos
15 se separan del aceite crudo para obtener una lecitina alta-
mente dispersable en agua.

18. Un método según la reivindicación 17 donde
el fosfátido es una lecitina altamente dispersable en agua
que contiene alrededor de 363 ppm de tocoferol, 1800 ppm de
20 cloruro de colina y esteroides en una proporción total de
0,54 % en peso que se desglosa en 0,13 % de campesterol,
0,13 % de estigmasterol y 0,28 % de silosterol.

19. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solicita
25 por: UN METODO DE PROCESADO DE SEMILLAS OLEAGINOSAS.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de treinta pági-
nas mecanografiadas.

5 Madrid, 28 de diciembre de 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungria', written over a horizontal line.

10

15

20

25

30