

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 438**

51 Int. Cl.:

C07C 51/43 (2006.01)

C11C 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2011 PCT/US2011/050289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12031176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2011 E 11822699 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2611767**

54 Título: **Eliminación de especies organohalogenadas y oxirano en corrientes de éster de ácido carboxílico**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 380013 P

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

20.02.2018

73 Titular/es:

**STEPAN SPECIALTY PRODUCTS, LLC (100.0%)
100 West Hunter Avenue
Maywood, NJ 07607, US**

72 Inventor/es:

**RONGIONE, JOSEPH, C. y
HEYDINGER-GALANTE, JENIFER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 655 438 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Eliminación de especies organohalogenadas y oxirano en corrientes de éster de ácido carboxílico

Solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica prioridad respecto a la solicitud U.S. provisional N° 61/380.013, presentada el 3 de Septiembre de 2010, con el título "Elimination of Organohalo and Oxirane Species in Carboxylic Acid Ester Streams".

Antecedentes de la invención

El 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD) es un compuesto químico orgánico bien conocido que se forma en los alimentos. Es un subproducto del procesamiento de alimentos, especialmente en productos alimenticios que contienen grasa, procesados térmicamente, en los que se forma 3-MCPD durante el procesamiento.

10 Estudios recientes han identificado altos niveles de ésteres de 3-MCPD en grasas y aceites refinados, incluyendo aceites comestibles. El 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD) y sus ésteres se han encontrado en todos los aceites vegetales refinados. El procesamiento y el refinado de aceites conduce a la formación de estos subproductos, especies organohalogenadas (por ejemplo, 3-cloro-1,2-propanodiol (MCPDs)) y glicidol y sus ésteres respectivos no deseados. Se ha descubierto que el MCPD libre exhibe efectos genotóxicos y carcinógenos en ensayos, y estos efectos han creado
15 cierta preocupación, especialmente en la industria alimentaria. El glicidol es también un compuesto genotóxico y carcinogénico conocido. No se conocen perfiles toxicológicos para los ésteres de 3-MCPD o los ésteres de glicidilo. La toxicidad de estos ésteres depende de su degradación por las lipasas en el intestino a las especies de 3-MCPD libres o glicerol, que es un área de preocupación y de estudio actual.

20 En la actualidad, existe un conocimiento limitado y contradictorio disponible acerca de cuándo y cómo se forman los ésteres de 3-MPCD durante el procedimiento de refinado de aceite. Los contenidos más altos de ésteres de 3-MPCD se encuentran en los aceites refinados, mientras que los aceites vírgenes o no refinados tienen un contenido más bajo, algunas veces por debajo de los límites de detección. Existe cierta creencia de que el pretratamiento térmico de la semilla (o fruta) puede contribuir a los niveles en los aceites no refinados. La investigación acerca del mecanismo de la formación de 3-MCPD/éster de glicidol continúa en el campo.

Breve resumen de la invención

25 Existe la necesidad en la técnica de limitar o eliminar las cantidades de 3-MCPD y glicidol y sus respectivos ésteres en las grasas y los aceites, especialmente en los aceites comestibles. La presente tecnología proporciona uno o más procedimientos únicos para proporcionar corrientes de glicéridos de ácidos grasos y aceites de triglicéridos libres de especies organohalogenadas (por ejemplo, 3-cloro-1,2-propandiol), glicidilo u otras especies de oxirano (óxido de etileno),
30 tales como epiclorohidrina, y sus ésteres respectivos. La invención está definida por las reivindicaciones y se refiere a procedimientos definidos adicionalmente por la adición de aniones carboxilato a las corrientes de éster de ácido carboxílico. Los procedimientos incluyen tanto el tratamiento de aceites como el tratamiento de la corriente de procesamiento usada en la fabricación y/o el procesamiento de aceites crudos o refinados mediante la adición de una o más bases. El procedimiento incluye la adición de una o más bases a 1) un aceite de triglicéridos, o 2) a una corriente de
35 éster de ácido carboxílico usada en la preparación de aceite de triglicéridos. La una o más bases reaccionan con un ácido graso o un éster de ácido graso dentro de la corriente de ácido carboxílico o aceite de triglicéridos para formar un anión carboxilato (jabón) y un contraión catiónico. En algunas realizaciones, se añade ácido graso adicional con la una o más bases para formar el anión carboxilato. A continuación, el anión carboxilato reacciona con las especies organohalogenadas o oxirano para producir un éster y una sal de haluro metálico o una especie de alcóxido metálico,
40 respectivamente. Esto proporciona una corriente de glicéridos de ácidos grasos o aceite de triglicéridos con niveles reducidos de especies organohalogenadas (por ejemplo, 3-cloro-1,2-propandiol), glicidil ésteres u otras especies de oxirano. En algunas realizaciones, la corriente de glicéridos de ácidos grasos o el aceite de triglicéridos está esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidil ésteres u otras especies de oxirano.

45 En un aspecto, la presente tecnología proporciona al menos un procedimiento de preparación de una corriente de éster de ácido carboxílico con niveles reducidos o esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano. El procedimiento comprende añadir a la corriente de éster de ácido carboxílico una cantidad efectiva de un anión carboxilato y un contraión catiónico para reaccionar con las especies organohalogenadas, glicidilo y oxirano presentes en la corriente de éster de ácido carboxílico a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C,
50 preferentemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, más preferentemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 250°C, durante un tiempo suficiente para proporcionar una corriente de éster de ácido carboxílico con niveles reducidos o esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.

En algunos aspectos, la presente tecnología previene la formación de especies organohalogenadas, glicidilo u otras

especies de oxirano en una corriente de éster de ácido carboxílico o aceite de triglicéridos.

5 En otro aspecto, la presente tecnología proporciona al menos un procedimiento para eliminar especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano a partir de un aceite de triglicéridos que comprende las etapas de mezclar una cantidad efectiva de una o más bases con una cantidad efectiva de al menos un ácido graso para producir una cantidad eficaz de un anión carboxilato y un contraión catiónico correspondiente que es suficiente para reducir o eliminar las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano del aceite de triglicéridos; mezclar la cantidad eficaz del anión carboxilato con el aceite de triglicéridos a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C, preferentemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, más preferentemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 250°C, durante un tiempo suficiente; en el que el aceite tiene niveles reducidos o está esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.

15 En otro aspecto adicional, la presente tecnología proporciona un procedimiento para la reducción, la eliminación o la prevención de la formación de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano durante el procesamiento o un procedimiento de fabricación para un aceite de triglicéridos que comprende las etapas de preparar una materia prima de aceite de triglicéridos; añadir una cantidad suficiente de una o más bases para reaccionar con un ácido graso dentro de la materia prima de aceite de triglicéridos para producir una cantidad suficiente de un anión carboxilato y un contraión catiónico para reaccionar con las especies organohalogenadas, el glicidilo y otras especies de oxirano presentes en la materia prima; incubar la materia prima y una o más bases a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C, preferentemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, más preferentemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 250°C, durante un tiempo suficiente para producir un aceite de triglicéridos sustancialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano. En algunos aspectos, las una o más bases se añaden al inicio del procedimiento de procesamiento o de fabricación del aceite. En otros aspectos, el procedimiento comprende además añadir una cantidad suficiente de un ácido graso para reaccionar con las una o más bases para producir el anión carboxilato y el contraión catiónico.

25 En algunos aspectos, el aceite de triglicéridos o la corriente de éster de ácido carboxílico comprende menos de aproximadamente 0,5 ppm de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano, preferentemente menos de aproximadamente 0,15 ppm, de manera alternativa menos de aproximadamente 0,1 ppm.

30 La técnica anterior ha descrito procedimientos similares relacionados con los compuestos organohalogenados (véase Velisek et al. (2003) Czech Journal of Food Science, 21 (5): 153-161) aunque no se ha intentado reducir estos en las corrientes de éster de ácido carboxílico.

Descripción detallada de la invención

35 Sorprendentemente, la presente tecnología proporciona un procedimiento para eliminar, reducir, eliminar o prevenir la formación de especies organohalogenadas, glicidilo u otros oxiranos, tales como, por ejemplo, epiclohidrina, o sus respectivos ésteres a partir de corrientes de ésteres de ácido carboxílico y aceites de triglicéridos brutos y refinados. Los procedimientos proporcionan corrientes de éster de ácido carboxílico resultantes o aceites de triglicéridos que tienen una cantidad de reducida, o en algunas realizaciones, están esencialmente libres, de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.

40 La expresión "cantidad reducida" de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano en relación con la presente tecnología se define como una reducción de al menos el 25% o más, preferentemente al menos el 40% en la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano en las corrientes de éster de ácido carboxílico o el aceite de triglicéridos crudo y refinado cuando se compara con la corriente de éster de ácido carboxílico o el aceite de triglicéridos no tratado con una base como en la presente tecnología. En algunas realizaciones, la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano se reduce en al menos aproximadamente el 25% o más, al menos aproximadamente el 30% o más, de manera alternativa aproximadamente el 35% o más, de manera alternativa aproximadamente el 40% o más, de manera alternativa aproximadamente el 45% o más, de manera alternativa aproximadamente el 50% o más, de manera alternativa aproximadamente el 55% o más, de manera alternativa aproximadamente el 60% o más, de manera alternativa aproximadamente el 70% o más, de manera alternativa aproximadamente el 80% o más, de manera alternativa aproximadamente el 90% o más, e incluyen cualquier porcentaje entre, incluyendo, pero sin limitarse a, incrementos de aproximadamente el 0,1%, aproximadamente el 0,2%, aproximadamente el 0,25%, aproximadamente el 0,3%, aproximadamente el 0,4%, aproximadamente el 0,5%, aproximadamente el 0,6%, aproximadamente el 0,7%, aproximadamente el 0,8%, aproximadamente el 0,9%, aproximadamente el 1% y múltiples factores de los mismos (por ejemplo, aproximadamente 0,5x, aproximadamente 1x, aproximadamente 2,0x, aproximadamente 2,5x, etc.).

La expresión "esencialmente libre de" especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano para la presente

tecnología se define como niveles de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano que son niveles muy bajos, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,5 ppm, más preferentemente menos de aproximadamente 0,15 ppm, de manera alternativa menos de aproximadamente 0,1 ppm de las composiciones del aceite. En algunas realizaciones, "esencialmente libre de" abarcaría niveles indetectables de estos compuestos. La cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano dentro del aceite puede calcularse o estimarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo espectrometría de masas-cromatografía de gases (GC), espectrometría de masas-cromatografía líquida (LC) y similares. Los laboratorios comerciales que pueden realizar estas mediciones incluyen, pero no se limitan a, Eurofins Central Analytical Laboratories, Metairie, LA y SGS Gmbh, Hamburgo, Alemania.

En algunas realizaciones, la presente tecnología proporciona un procedimiento para tratar el aceite tanto refinado como no refinado y/o para tratar el procesamiento de la corriente de éster de ácido carboxílico en la fabricación o el procesamiento de aceites refinados para reducir, eliminar o prevenir la formación de las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano a partir del aceite del producto final. Sin estar ligado a ninguna teoría, sino por información y creencia, se cree que la adición de una o más bases a la corriente de éster de ácido carboxílico durante la fabricación de un aceite de triglicéridos previene la formación de uno o más especies organohalogenadas, glicidilo o especies de oxirano en el producto final de aceite de triglicéridos.

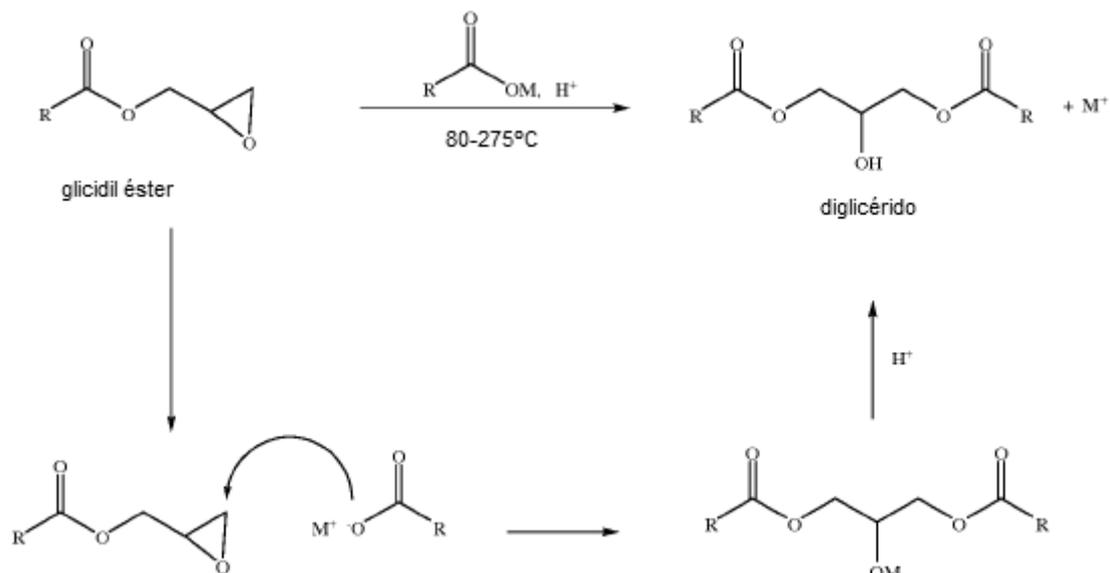
En algunas realizaciones, la presente tecnología proporciona un procedimiento de tratamiento de una corriente de éster de ácido carboxílico en el procedimiento de fabricación de un aceite para prevenir la formación de especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano.

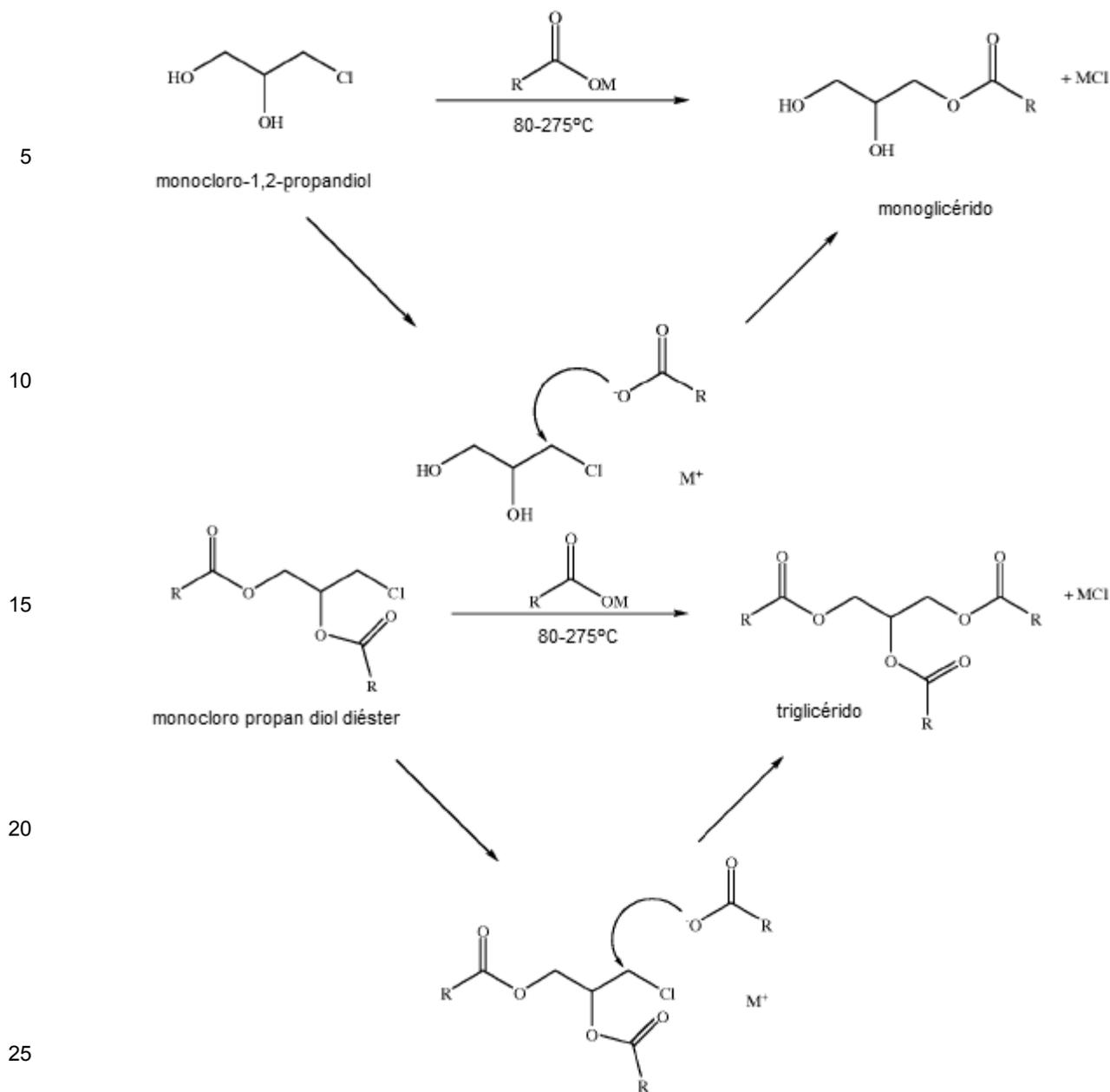
Tratamiento de aceite de triglicéridos durante el procesamiento

En algunas realizaciones, la presente tecnología proporciona un procedimiento para producir corrientes de éster de ácido carboxílico con niveles reducidos o esencialmente libres de especies organohalogenadas (por ejemplo, 3-cloro-1,2-propandiol), especies glicidilo u oxirano y sus respectivos ésteres. El procedimiento implica modificar químicamente las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano del aceite de manera que puedan separarse de la corriente de éster de ácido carboxílico, en algunos casos mediante filtración. El procedimiento incluye añadir al menos una base durante el procesamiento y/o la fabricación de una corriente de éster de ácido carboxílico o después de que la corriente de éster de ácido carboxílico ha sido producida en un aceite de triglicéridos. La al menos una base reacciona con un ácido graso o un éster de ácido graso dentro de la corriente de ácido carboxilato para formar un anión carboxilato (jabón) y su contraión catiónico, tal como se representa a continuación:



en las que R representa una longitud de cadena de carbono de C₁ a C₂₃ y en donde M es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, o una especie catiónica que contiene nitrógeno o fósforo. El anión carboxilato y el contraión catiónico reaccionan con las especies organohalogenadas o glicidilo para producir un éster y una sal de haluro metálico o una especie alcóxido metálico, respectivamente, tal como se muestra a continuación:





30

en las que R representa una longitud de cadena de carbono de C₂ a C₂₄ y en donde M es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición o una especie catiónica que contiene nitrógeno o fósforo. En algunas realizaciones, la sal de haluro metálico formada puede ser separada por filtración de la corriente de ácido carboxílico refinada o procesada, proporcionando una corriente de éster de ácido carboxílico filtrada con niveles reducidos o esencialmente libre de especies organohalogenadas (por ejemplo, 3-cloro-1,2-propandiol), glicidilo o especies de oxirano y sus ésteres respectivos.

35

En la presente tecnología, las corrientes de éster de ácido carboxílico incluyen, pero no se limitan a, cualquier compuesto o componentes dentro de la corriente de grasas y aceites de fabricación, refinado, procesamiento o purificación, que incluyen, pero no se limitan a, grasas, aceites, ácidos grasos y glicerol y similares. Las expresiones ácido graso y ácidos carboxílicos son intercambiables para su uso en la presente solicitud. Las grasas y los aceites incluyen, pero no se limitan a, aceites de triglicéridos, incluyendo aceites puros y purificados, aceites vegetales, grasa animal y aceites sintéticos. Las grasas y los aceites están compuestos de triglicéridos, ésteres de glicerol y ácidos grasos. Las grasas y los aceites naturales están compuestos principalmente por triglicéridos, pero puede haber presentes otros componentes en cantidades menores, incluyendo, pero sin limitarse a, ácidos grasos, glicéridos parciales, diglicéridos y monoglicéridos.

40

Los triglicéridos se denominan también triacilglicerol (TAG) y son ésteres derivados de glicerol y tres ácidos grasos. Los

5 aceites de triglicéridos adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite de coco, aceite de cochin, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de girasol, aceites de pino, sebo, aceite de lesquerella, aceite de tung, aceite de ballena, aceite de semilla de té, aceite de semilla de sésamo, aceite de cártamo, aceite de colza, aceites de pescado, aceite de aguacate, aceite de mostaza, aceite de salvado de arroz, aceite de almendra, aceite de nuez, sus derivados y sus combinaciones.

10 En algunas realizaciones, los procedimientos de fabricación, refinado, procesamiento o purificación de grasas y aceites incluyen cualquier procedimiento conocido por una persona con conocimientos en la técnica. Estos procedimientos incluyen, pero no se limitan a, refinado físico, al vapor o mecánico (que incluye, pero no se limita a, por ejemplo, destilación en vacío), refinado químico (que incluye, pero no se limita a, por ejemplo, extracción con disolvente y refinado de miscelas), y tratamiento mediante arcilla blanqueadora, resina básica o ácida, sílice, alúmina y/o carbón activo. En la presente tecnología, las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano se eliminan mediante la adición de al menos una base durante las etapas de procesamiento del aceite de triglicéridos o la corriente de éster de ácido carboxílico. La al menos una base puede ser añadida al comienzo de la etapa de procesamiento o de fabricación, durante las etapas de procesamiento y de fabricación, o después de las etapas de procesamiento o de fabricación de un aceite de triglicéridos. Si se añade durante el procesamiento o después del procesamiento de los aceites de triglicéridos, pueden añadirse también ácidos grasos adicionales para producir cantidades suficientes del anión carboxilato y el contra catión o, de manera alternativa, pueden añadirse el anión carboxilato ya formado y el contra catión.

20 En la presente tecnología, la al menos una base se añade en una cantidad suficiente para eliminar una cantidad suficiente de las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano a partir del aceite de triglicéridos o la corriente de ácido carboxílico. Una cantidad suficiente de la al menos una base incluye una cantidad capaz de reaccionar con una cantidad suficiente de ácido graso para producir una cantidad suficiente de anión carboxilato y un contraión catiónico para reaccionar con las especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano presentes o formadas durante el procesamiento o la fabricación para reducir la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano o, en algunas realizaciones, para producir un aceite que está sustancialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano. Si la al menos una base se añade al comienzo o durante el procesamiento o la fabricación del aceite de triglicéridos, la al menos una base puede añadirse en una cantidad superior a la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano que se desea formar en el producto final de aceite de triglicéridos. La cantidad deseada de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano puede ser estimada por una persona con conocimientos en la técnica, familiarizado con las técnicas de fabricación y de procesamiento, y puede determinarse también midiendo la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano en el aceite no tratado.

35 En algunas realizaciones, la cantidad de base añadida durante el procesamiento o la fabricación del aceite es de aproximadamente 100 partes por millón (ppm) a aproximadamente el 2% en base al peso total del aceite de triglicéridos, preferentemente aproximadamente 200 ppm a aproximadamente el 2% en base al peso total del aceite de triglicéridos. La base puede añadirse en una cantidad en exceso de las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano presentes o que se desea formar, preferentemente de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 10.000 veces en exceso, preferentemente de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 20 veces en exceso, preferentemente de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 10 veces en exceso. De manera alternativa, la base puede añadirse en exceso con respecto a las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano presentes o previstas en de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 1.000 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 500 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 250 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 100 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 50 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 25 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 20 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 1.000 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 500 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 250 veces en acceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 100 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 50 veces en exceso, de manera alternativa de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 25 veces en exceso, e incluye cualquier porcentaje o intervalo entre ellos, incluyendo, pero sin limitarse a, incrementos de aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,3, ut 0,4, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,6, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,9 o aproximadamente 1,0 veces y factores multiplicados de los mismos (por ejemplo, aproximadamente 0,5x, aproximadamente 1,0x, aproximadamente 2,0x, aproximadamente 2,5x, aproximadamente 3,0x, aproximadamente 4,0x, aproximadamente 5,0x, aproximadamente 10x, aproximadamente 50x, o 100x o más). En algunas realizaciones, las veces en exceso pueden ser aproximadamente 2 veces, aproximadamente 3 veces, aproximadamente 4 veces, aproximadamente 5 veces, aproximadamente 6 veces, aproximadamente 7 veces, aproximadamente 8 veces, aproximadamente 9 veces, aproximadamente 10 veces, aproximadamente 11 veces, aproximadamente 12 veces, aproximadamente 13 veces, aproximadamente 14 veces, aproximadamente 15 veces, aproximadamente 16 veces, aproximadamente 17 veces, aproximadamente 18 veces, aproximadamente 19 veces, aproximadamente 20 veces, aproximadamente 21 veces, aproximadamente 22 veces,

aproximadamente 23 veces, aproximadamente 24 veces, aproximadamente 25 veces, aproximadamente 30 veces, aproximadamente 35 veces, aproximadamente 40 veces, aproximadamente 45 veces, aproximadamente 50 veces, aproximadamente 55 veces, aproximadamente 60 veces, aproximadamente 65 veces, aproximadamente 70 veces, aproximadamente 75 veces, aproximadamente 80 veces, aproximadamente 85 veces, aproximadamente 90 veces, aproximadamente 95 veces, aproximadamente 100 veces, aproximadamente 105 veces, aproximadamente 110 veces, aproximadamente 115 veces, aproximadamente 120 veces, aproximadamente 125 veces, aproximadamente 130 veces, aproximadamente 135 veces, aproximadamente 140 veces, aproximadamente 145 veces, aproximadamente 150 veces, aproximadamente 175 veces, aproximadamente 200 veces, aproximadamente 250 veces, aproximadamente 300 veces, aproximadamente 350 veces, aproximadamente 400 veces, aproximadamente 450 veces, aproximadamente 500 veces en exceso de la base.

En algunas realizaciones, la una o más bases se añaden en una cantidad suficiente para producir al menos aproximadamente 350 ppm o más del anión carboxilato (jabón) o el contraión catiónico dentro de la corriente de éster de ácido carboxílico o aceite de triglicéridos, preferentemente al menos aproximadamente 400 ppm o más, para reaccionar con las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano. En algunas realizaciones, una cantidad suficiente del anión carboxilato o el contraión catiónico puede añadirse directamente a la corriente de éster de ácido carboxílico o al aceite de triglicéridos sin refinar o refinado, en el que la cantidad suficiente es al menos aproximadamente 350 ppm o más, más preferentemente aproximadamente 400 ppm o más. En algunas realizaciones, la cantidad del anión carboxilato formado o añadido incluye, pero no se limita a, aproximadamente 350 ppm o más, aproximadamente 400 ppm o más, aproximadamente 450 ppm o más, aproximadamente 500 ppm o más, aproximadamente 550 ppm o más, aproximadamente 600 ppm o más, aproximadamente 650 ppm o más, aproximadamente 700 ppm o más, aproximadamente 800 ppm o más, aproximadamente 900 ppm o más, aproximadamente 1.000 ppm o más, aproximadamente 1.200 ppm o más, aproximadamente 1.500 ppm o más, aproximadamente 1.800 ppm o más, aproximadamente 2.000 ppm o más, aproximadamente 2.500 ppm o más, e incluye cualquier cantidad de ppm entre dichas cantidades, incluyendo, por ejemplo, incrementos de aproximadamente 0,1 ppm, aproximadamente 0,25 ppm, aproximadamente 0,5 ppm, aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 2 ppm, aproximadamente 5 ppm, aproximadamente 10 ppm, aproximadamente 20 ppm, aproximadamente 25 ppm, aproximadamente 50 ppm, aproximadamente 100 ppm, y múltiples factores de los mismos (por ejemplo, aproximadamente 0,5x, aproximadamente 1,0x, aproximadamente 2x, aproximadamente 2,5 x, aproximadamente 5x, etc.).

La al menos una base puede añadirse durante cualquier etapa del procesamiento y/o la fabricación del aceite de triglicéridos, incluyen, pero no sin limitarse a, refinado, desgomado, desodorización, lavado, blanqueo, destilación, refinado y similares y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, dependiendo de en qué etapa del procesamiento/fabricación del aceite se añaden las una o más bases, puede añadirse también ácido graso libre en una cantidad suficiente para reaccionar con las una o más bases para producir una cantidad suficiente de anión carboxilato para reducir o eliminar las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano a partir del producto final de aceite y proporcionar un aceite con niveles reducidos o esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano. Preferentemente, se usa un ácido graso que se encuentra naturalmente en el aceite que se está fabricando o procesando.

La reacción del anión carboxilato (y el contraión catiónico) con las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano ocurre a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C, de manera alternativa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, preferentemente de aproximadamente 120°C a aproximadamente 275°C, preferentemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 240°C, más preferentemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C, e incluye cualquier intervalo o temperatura entre estos valores, incluyendo incrementos de aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,3, aproximadamente 0,4, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,6, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,9, aproximadamente 1,0 y múltiples factores de los mismos (por ejemplo, aproximadamente 0,5x, aproximadamente 1x, aproximadamente 2x, aproximadamente 3x, aproximadamente 4x, aproximadamente 5x, aproximadamente 10x). Las temperaturas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, aproximadamente 80°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 110°C, aproximadamente 120°C, aproximadamente 130°C, aproximadamente 140°C, aproximadamente 150°C, aproximadamente 160°C, aproximadamente 170°C, aproximadamente 180°C, aproximadamente 190°C, aproximadamente 200°C, aproximadamente 210°C, aproximadamente 220°C, aproximadamente 230°C, aproximadamente 240°C, aproximadamente 250°C, aproximadamente 260°C, aproximadamente 270°C, aproximadamente 275°C e incluyen cualquier temperatura entre estos valores en incrementos de aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,25, aproximadamente 0,3, aproximadamente 0,4, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,6, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,9, aproximadamente 1,0 y múltiples factores de los mismos.

La reacción se mantiene durante un tiempo suficiente hasta que el aceite de triglicéridos esté esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano. Los tiempos de reacción adecuados incluyen, pero no están limitados a, aproximadamente 30 minutos o más, preferentemente aproximadamente una hora o más, e incluyen,

pero no están limitados a, por ejemplo, aproximadamente 30 minutos o más, aproximadamente 45 minutos o más, aproximadamente 50 minutos o más, aproximadamente una hora o más, aproximadamente dos horas o más, aproximadamente tres horas o más, aproximadamente cuatro horas o más, aproximadamente 5 horas o más, aproximadamente 6 horas o más, aproximadamente 7 horas o más e incluyen cualquier cantidad de tiempo entre estos valores. Los tiempos de reacción dependerán tanto de la cantidad del anión carboxilato y del contraión catiónico presentes en la mezcla de reacción como de la temperatura de reacción. En general, el tiempo de reacción será más largo cuando se usa una temperatura en el extremo inferior del intervalo de temperaturas, y será más corto cuando se usa una temperatura en el extremo superior del intervalo de temperaturas. De manera similar, los tiempos de reacción serán más largos cuando las cantidades de anión carboxilato y de contraión catiónico presentes en la corriente de reacción estén en el extremo inferior del intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 350 ppm a aproximadamente 400 ppm, y serán más cortos cuando hay presentes cantidades mayores de aproximadamente 400 ppm.

En una realización, la presente tecnología incluye un procedimiento de reducción o de eliminación de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano a partir de un aceite de triglicéridos que comprende las etapas de mezclar una cantidad efectiva de una o más bases con una cantidad efectiva de al menos un ácido graso para producir una cantidad efectiva de un anión carboxilato y el contraión catiónico correspondiente que sea suficiente para reducir o eliminar las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano a partir del aceite de triglicéridos; y mezclar la cantidad efectiva del anión carboxilato con aceite de triglicéridos a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C, de manera alternativa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, preferentemente de 140°C a aproximadamente 250°C. En algunas realizaciones, la mezcla reaccionada se filtra a continuación mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, filtro de prensa o filtro de bolsa, para eliminar las especies de sal de haluro formadas. El aceite filtrado tiene niveles reducidos o está esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.

Durante la fabricación y el procesamiento de un aceite de triglicéridos, se encuentran ácidos grasos libres dentro de estos aceites que normalmente se eliminan durante las etapas de procesamiento adicionales, por ejemplo, de refinado físico o químico o de desodorización. En la presente tecnología, los ácidos grasos que se encuentran dentro de los aceites de triglicéridos pueden usarse para reaccionar con la base y/o las bases añadidas para producir el anión carboxilato (y el contraión catiónico). Dependiendo cuánto ácido graso libre hay dentro del aceite de triglicéridos, pueden añadirse ácidos grasos adicionales para producir una cantidad suficiente de anión carboxilato (y contraión catiónico) para reaccionar con las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano presentes o estimadas en el aceite de triglicéridos o en la corriente de éster de ácido carboxílico.

Eliminación de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano a partir del aceite refinado o después del procesamiento del aceite de triglicéridos

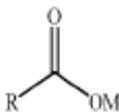
En algunas realizaciones de la presente tecnología, el aceite de triglicéridos está ya procesado, por ejemplo, un aceite de ácido graso refinado o no refinado. En este procedimiento, se añade una cantidad suficiente de una o más bases (y si es necesario, una cantidad adicional de al menos un ácido graso) para producir una cantidad suficiente de anión carboxilato (y contraión catiónico) para reaccionar con la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano dentro del aceite. La cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano dentro del aceite puede calcularse o estimarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo espectrometría de masas-cromatografía de gases (GC), espectrometría de masas-cromatografía líquida (LC) y similares. En el caso de los aceites refinados, los ácidos grasos se han eliminado durante el procedimiento de refinado y, de esta manera, los ácidos grasos se añaden también junto con las una o más bases. En el caso de los aceites no refinados, algunos ácidos grasos libres pueden estar disponibles para reaccionar con las una o más bases y, de esta manera, pueden añadirse algunos o ningún ácido graso extra con las una o más bases, dependiendo del tipo de aceite.

En algunas realizaciones, al menos una base se hace reaccionar con ácidos grasos (preferentemente un ácido graso que se encuentra nativamente dentro del triglicérido) para crear el anión carboxilato. A continuación, el anión carboxilato se hace reaccionar con el aceite de triglicéridos para reducir o eliminar las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano. El anión carboxilato se añade en una cantidad suficiente para reducir o eliminar una cantidad suficiente de las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano para proporcionar un aceite de triglicéridos con niveles reducidos o esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano. Tal como se ha descrito anteriormente, una cantidad suficiente de anión carboxilato es al menos aproximadamente 350 ppm, de manera alternativa al menos aproximadamente 400 ppm o más. Esta reacción se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente, a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 275°C, de manera alternativa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, preferentemente de aproximadamente 120°C a aproximadamente 275°C. Tal como se ha descrito anteriormente, una cantidad de tiempo suficiente es mayor que aproximadamente 30 minutos, de manera alternativa una hora o más, de manera alternativa dos horas o más.

El anión carboxilato puede hacerse reaccionar con el aceite de triglicéridos de diferentes maneras. Por ejemplo, el anión carboxilato puede ser generado o añadido al reactor en el que se ha formado el aceite de triglicéridos (procedimiento de

un único recipiente). De manera alternativa, el aceite de triglicéridos puede añadirse a un segundo reactor o a una serie de reactores, y el anión carboxilato puede añadirse al segundo reactor o a la serie de reactores (procedimiento secuencial). En una realización adicional, las corrientes de aceite de triglicéridos pueden fluir sobre un lecho de reactor que contiene el anión carboxilato y el contraión catiónico.

- 5 Los aniones carboxilato y su contraión catiónico de la presente tecnología incluyen carboxilatos metálicos de la estructura siguiente:



- 10 en la que R es C₂ a C₂₄ y M es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición o una especie catiónica que contiene nitrógeno o fósforo. Puede usarse cualquier metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal de transición adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, por ejemplo, hierro, cobre, calcio, magnesio, aluminio, potasio, sodio y similares. En algunas realizaciones preferentes, los metales que pueden usarse en aceites comestibles son preferentemente aquellos que se encuentran naturalmente en el cuerpo, incluyendo, pero sin limitarse a, calcio, magnesio, cobre, potasio, sodio y similares. El metal puede elegirse en base a una serie de factores, incluyendo, pero sin limitarse a, el costo y la aplicación final. Las aplicaciones finales adecuadas incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, alimentos comestibles, alimentos para mascotas, cosméticos, saborizantes, productos farmacéuticos y similares.

- 20 Los aceites o las corrientes de éster de ácido carboxílico de la presente tecnología se filtran usando técnicas de filtración estándar conocidas en la técnica. En algunas realizaciones, los aceites se filtran usando un equipo de filtración estándar, incluye, pero sin limitarse a, por ejemplo, un filtro de bolsa, un filtro de cartucho o una prensa de filtro de placa y marco. Los tamaños de poro de filtro típicos para estos filtros incluyen tamaños de poro comprendidos en el intervalo de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Si es necesario, puede usarse un coadyuvante de filtración tal como tierra de diatomeas o kieselguhr para mejorar el procedimiento de filtración.

- 25 Pueden usarse también procedimientos distintos de la filtración para eliminar la sal de haluro metálico o las especies de alcóxido metálico resultantes a partir de los aceites o las corrientes de éster de ácido carboxílico. Dichos otros procedimientos que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, lavado, centrifugado, adaptación para el invierno, extracción, acidificación con un ácido mineral, sedimentación y refinación de miscelas.

- 30 Puede usarse cualquier ácido graso adecuado (ácidos carboxílicos) en el procesamiento de la fabricación corrientes de éster de ácido carboxílico, incluyendo, pero sin limitarse a, ácidos grasos derivados de fuentes animales y vegetales, cualquier materia prima conocida en la técnica, incluyendo, pero sin limitación a, un éster alquílico de un ácido carboxílico, anhídrido carboxílico o derivados carboxílicos tales como haluros (haluros de acilo), carbonatos, otras especies carboxilato (por ejemplo, anhídridos mixtos) o derivados de heteroátomos, tales como, por ejemplo, imidazolidas, orto ésteres, ésteres de silito, hidrazinas.

- 35 En la presente tecnología, puede usarse cualquier base adecuada que pueda reaccionar con el ácido graso para producir un anión carboxilato. Las bases adecuadas incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, carbonato, bicarbonato, hidróxido, óxido, alcóxido, bases de amina, hidruros, fosfinas y similares. En algunas realizaciones, las una o más bases se añaden en exceso con relación a la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano en la corriente de éster de ácido carboxílico o aceite de triglicéridos.

- 40 En una realización, la presente tecnología proporciona un procedimiento para eliminar especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano a partir de triglicéridos de cadena corta y media (por ejemplo, ácidos grasos de cadena corta que tienen 2-5 átomos de carbono y triglicéridos de cadena media de 6-10 átomos de carbono) desodorizando el aceite de triglicéridos después de la adición del anión carboxilato y el contraión catiónico y se describe anteriormente. El procedimiento de desodorización incluye las etapas de desodorización estándar conocidas en la técnica, por ejemplo, dichas etapas pueden incluir calentar la mezcla durante aproximadamente 20 a aproximadamente 30 minutos a una temperatura de aproximadamente 180°C a aproximadamente 200°C bajo vacío a entre aproximadamente 2 mmHg. Y aproximadamente 15 mmHg, y pasar vapor a través de la mezcla para eliminar las impurezas. Aunque las etapas de desodorización pueden usarse para eliminar algunas de las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano a partir de triglicéridos de cadena corta y media, la desodorización por sí sola, sin la adición de anión carboxilato y contraión catiónico, no es suficiente para reducir sustancialmente la cantidad de estas impurezas presentes en los aceites de triglicéridos. Además, la desodorización de los triglicéridos más pesados, tales como cadenas C₁₂ y más altas, puede causar en realidad la formación de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano en estos aceites de triglicéridos más pesados.

La presente tecnología puede usarse para la reducción o la eliminación de especies organohalogenadas, glicidilo o

oxirano a partir de cualquier aceite de triglicéridos conocido en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, aceites comestibles y de calidad alimentaria y sus análogos (monoglicéridos y diglicéridos), aceites lubricantes, aceites sintéticos, polímeros especializados y aplicaciones de cuidado personal y productos farmacéuticos.

5 La tecnología descrita actualmente y sus ventajas se entenderán mejor con referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se proporcionan para describir realizaciones específicas de la presente tecnología. Mediante la provisión de estos ejemplos específicos, no se pretende limitar el alcance y el espíritu de la tecnología actual. Los expertos en la técnica entenderán que el alcance total de la tecnología descrita actualmente abarca el objeto definido por las reivindicaciones adjuntadas a la presente memoria descriptiva, y cualquier alteración, modificación o equivalente de esas reivindicaciones.

10 Ejemplos

Ejemplo 1: Eliminación de diésteres de 3-cloro-1,2-propanodiol a partir de ácidos cáprico/caprilato

15 Se añadió MCPD adicional a una corriente de reacción de triglicéridos para determinar si la base podría eliminar el MCPD a partir del aceite de triglicéridos. Se combinaron glicerol (23,62 g, 0,256 mol), ácidos grasos cáprico/caprilico (129,1 g, 0,822 mol), ésteres de ácidos grasos cáprico/caprilico preformados de 3-cloro-1,2-propanodiol y ácidos grasos C8/C10 (3,05 g, 0,0078 mol) y carbonato de potasio (base, 2,03 g, 0,0147 mol). La reacción se mezcló y se calentó a aproximadamente 210°C durante 11,5 horas. Después de mantener a aproximadamente 150°C durante 1 hora, la solución de reacción se calentó a aproximadamente 210°C durante una hora y a continuación se mantuvo a aproximadamente 210°C durante 3 horas. La solución se filtró usando papel de filtro de 50 micrómetros. Después del segundo período de mantenimiento, no se detectaron especies de organoclorados mediante GC.

20 El Ejemplo 1 ilustra que puede añadirse una base durante la fabricación de un aceite de triglicéridos para eliminar eficazmente las impurezas de MCPD a partir del aceite de triglicéridos resultante.

Ejemplo 2: Eliminación de 3-cloro-1,2-propanodiol en un sistema de reacción de glicéridos

25 Este ejemplo ilustra que la adición de una base a una corriente de reacción de triglicéridos es eficaz para eliminar las impurezas de MCPD durante la fabricación del aceite de triglicéridos. Se combinaron los ácidos grasos de caprilato/cáprico (52% de caprilato, 640,45, 4,08 moles), glicerol (108,7 g, 1,18 moles) y carbonato de potasio (base). La mezcla se mantuvo durante 20 minutos. Después de detener la desgasificación, se añadieron carbono (3,54 g) y 3-cloro-1,2-propanodiol (2,79 g, 0,0244 mol) a la mezcla de reacción. La mezcla se calentó a aproximadamente 235°C durante 2 horas y se mantuvo a aproximadamente 235°C durante cuatro horas adicionales. Después de enfriar, la mezcla se filtró y los ácidos grasos sin reaccionar se convirtieron en ésteres metílicos (metanol y ácido sulfúrico en viales). Tras el análisis del aceite de triglicéridos por un laboratorio externo, Eurofins Central Analytical Laboratories, Metairie, LA, el 3-MCPD total (libre y unido) se encontró mediante espectrometría de masas GC que era menos de 0,15 mg/kg de composición total.

30

Ejemplo 3: Eliminación de 3-MCPD durante la formación de triglicéridos

35 Este ejemplo ilustra que la adición de una base a una corriente de reacción que contiene una materia prima de éster alquílico es eficaz para eliminar o prevenir la formación de impurezas de MCPD durante la fabricación del aceite de triglicéridos. Se combinaron ésteres metílicos de ácidos grasos C8/C10 (500 g) y carbonato de potasio (1,7 g) y se calentaron a aproximadamente 175°C. A continuación, se añadió glicerol (78,6 g) a la mezcla de reacción y la mezcla se calentó a aproximadamente 235°C y se mantuvo a aproximadamente 235°C durante 3 horas. El exceso de ésteres metílicos se eliminó en vacío y el triglicérido resultante se filtró bajo vacío usando papel de 50 micrómetros. El análisis realizado por el laboratorio externo, Eurofins Central Analytical Laboratories, Metairie, LA, mostró que el nivel de 3-MCPD total (libre y unido) era menor de aproximadamente 0,15 mg/kg usando espectrometría de masas GC.

40

Ejemplo 4: Eliminación de ésteres de glicidilo de un triglicérido preformado

45 Este ejemplo ilustra que puede añadirse una base (y ácidos grasos adicionales) a un producto de aceite de triglicéridos para eliminar eficazmente las impurezas de éster de glicidilo. Se combinaron un triglicérido caprilato/cáprico desodorizado (99,95 g), ácidos grasos C8/C10 (3,3 g) y carbonato de potasio (0,45 g) y se calentaron a aproximadamente 200°C. A aproximadamente 200°C, se añadió butirato de glicidilo (1,54 g). La mezcla se incubó a aproximadamente 200°C durante 1 hora, y la muestra se filtró y se analizó para determinar el contenido de glicidilo. No pudo detectarse ninguna especie de glicidilo mediante cromatografía de gases.

Ejemplo 5: Eliminación de especies de especies organocloradas y oxiranos en un sistema de reacción de glicéridos a la temperatura de reacción

50 Este ejemplo ilustra que la adición de una base a una corriente de reacción de triglicéridos es efectiva a temperaturas de reacción de triglicéridos para eliminar o prevenir la formación de impurezas de MCPD durante la fabricación del aceite de

5 triglicéridos. Se combinaron ácidos grasos C8/C10 (647,69 g, 4,125 mol), carbonato de sodio (2,00 g, 0,0189 mol) y carbono (3,48 g) y se calentaron a aproximadamente 210°C. Se añadió glicerol (108,85 g, 1,182 mol) durante cuatro horas. La mezcla se calentó a aproximadamente 245°C y se mantuvo durante 6 horas. La concentración de jabón era de aproximadamente 8.960 ppm. El carbono se eliminó mediante filtración. Tras un análisis realizado por un laboratorio externo, se encontró que el 3-MCPD total (libre y unido) era menor de 0,15 mg/kg, según se determinó mediante espectrometría de masas GC.

Ejemplo 6: Eliminación de especies de cloro y oxirano en un sistema de reacción de glicéridos a la temperatura de reacción

10 En este ejemplo, se realizó una preparación similar a la del Ejemplo 5 usando reactivos similares y condiciones de reacción similares, excepto que se usó carbonato de potasio como base y la concentración de jabón era de aproximadamente 1.180 ppm. Tras un análisis realizado por un laboratorio externo, se encontró que el 3-MCPD total (libre y unido) era menor de 0,15 mg/kg, según se determinó mediante espectrometría de masas GC.

Este ejemplo ilustra que, en comparación con el Ejemplo 5, puede usarse una concentración de jabón más baja que todavía es efectiva para eliminar o prevenir la formación de impurezas de MCPD.

15 **Ejemplo 7: Eliminación de especies de cloro y oxirano en un sistema de reacción de glicéridos a la temperatura de reacción.**

20 En este ejemplo, se realizó una preparación similar al Ejemplo 5 usando reactivos similares y condiciones de reacción similares, excepto que la concentración de jabón fue de aproximadamente 660 ppm. Tras el análisis por un laboratorio externo, se encontró que el 3-MCPD total (libre y unido) era de 0,23 mg/kg, medido mediante espectrometría de masas GC. Los triglicéridos de cadena media (MCT) no tratados a partir de este procedimiento de fabricación tenían típicamente niveles de MCPD superiores a 0,5 ppm medidos mediante espectrometría de masas GC.

25 Este ejemplo ilustra que, aunque la concentración de jabón de 660 ppm no era efectiva bajo las condiciones de tiempo y de temperatura particulares empleadas en este ejemplo para reducir los niveles de MCPD a niveles no detectables, todavía era efectiva para reducir las impurezas de MCPD en aproximadamente un 50% en comparación con los niveles típicos encontrados en un triglicérido no tratado similar. Se espera que, a la concentración de jabón de 660 ppm, un aumento de la temperatura de reacción o del tiempo de reacción o ambos resultaría en una concentración total de MCPD de menos de 0,15 mg/kg.

Ejemplo 8: Tratamiento de una corriente de aceite crudo a 200°C

30 Se obtuvo un triglicérido no refinado de ácidos grasos C8-C10 (612,56 g) a partir de una ejecución de producción típica (producto crudo de 21.768 kg (48.000 lb)). A este material, se añadió carbonato de potasio (0,76 g, 0,12% en peso). La concentración de jabón resultante era de aproximadamente 3.500 ppm. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 200°C durante 2 horas y, a continuación, se mantuvo a aproximadamente 200°C durante 2 horas adicionales. Después de enfriar, la mezcla se filtró. Los niveles de MCPD en el triglicérido no refinado antes y después del tratamiento con la base se midieron mediante espectrometría de masas GC por un laboratorio externo, SGS GmbH Hamburgo, Alemania. Después del tratamiento, el nivel de MCPD en la corriente filtrada se redujo por debajo de los límites detectables (<0,10 mg/kg) en comparación con una concentración inicial de MCPD de 0,57 mg/kg.

Ejemplo 9: Tratamiento de una corriente de aceite crudo a 170°C

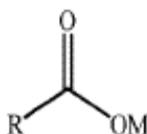
40 Se obtuvo un triglicérido no refinado de ácidos grasos C8-C10 (604,97 g) a partir de una ejecución de producción típica (21.768 kg (48.000 lb) de producto crudo). A este material, se añadió carbonato de potasio (0,85 g, 0,14% en peso). La concentración de jabón resultante era aproximadamente 3.970 ppm. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 170°C durante 2 horas y a continuación se mantuvo a aproximadamente 170°C durante 2 horas adicionales. Después de enfriar, la mezcla se filtró. Los niveles de MCPD en el triglicérido no refinado antes y después del tratamiento con la base se midieron mediante espectrometría de masas GC por un laboratorio externo, SGS GmbH Hamburg, Alemania. Después del tratamiento, el nivel de MCPD en la corriente filtrada se redujo a 0,33 mg/kg en comparación con una concentración de MCPD inicial de aproximadamente 0,57 mg/kg.

50 Los ejemplos 8 y 9 ilustran la relación entre el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y la concentración de jabón en la eliminación de las especies de organocloro y oxirano. La temperatura de reacción del Ejemplo 9 era inferior que la del Ejemplo 8 (170°C en comparación con 200°C) y la concentración de jabón era ligeramente más alta (3.970 ppm comparado con 3.500 ppm), mientras que los tiempos de reacción eran los mismos. Las condiciones de tiempo, temperatura y concentración de jabón empleadas en el Ejemplo 8 eran suficientes para eliminar las impurezas de MCPD a un nivel inferior a los límites detectables, mientras que las condiciones empleadas en el Ejemplo 9 eran suficientes para eliminar algunas de las impurezas MCPD (aproximadamente una reducción del 40%). Se espera que la concentración de MCPD estuviese por debajo de los límites detectables (menos de 0,10 mg/kg) en el Ejemplo 9 si se hubiera usado una

concentración más alta de jabón, manteniendo la temperatura de reacción y el tiempo de reacción del Ejemplo 9 iguales. De manera alternativa, podría haberse usado una temperatura de reacción más alta o un tiempo de reacción más largo, o ambos, en el Ejemplo 9 para eliminar una mayor cantidad de impurezas de MCPD a la concentración de jabón proporcionada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una corriente de éster de ácido carboxílico con niveles reducidos de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano, en el que el procedimiento comprende: añadir a la corriente de éster de ácido carboxílico una cantidad efectiva de un anión carboxilato para reaccionar con todo las especies organohalogenadas, el glicidilo y oxirano presentes en la corriente de éster de ácido carboxílico a una temperatura de entre 80°C y 275°C, en el que el anión carboxilato reacciona con las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano durante una cantidad de tiempo suficiente para proporcionar una corriente de éster de ácido carboxílico con niveles reducidos de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente de éster de ácido carboxílico es un aceite de triglicéridos, y la cantidad efectiva de anión carboxilato es proporcionada mezclando una cantidad efectiva de al menos una base en una cantidad efectiva de al menos un ácido graso para producir dicha cantidad efectiva de dicho anión carboxilato y contraión catiónico correspondiente que es suficiente para eliminar las especies organohalogenadas, el glicidilo u otras especies de oxirano a partir del aceite de triglicéridos; y en el que la etapa de adición comprende mezclar la cantidad efectiva del anión carboxilato con el aceite de triglicéridos, proporcionar al aceite de triglicéridos niveles reducidos de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente de éster de ácido carboxílico es una materia prima de aceite de triglicéridos, y la cantidad efectiva de anión carboxilato es proporcionada mediante la adición de una cantidad suficiente de al menos una base para producir un anión carboxilato y un contraión catiónico en una cantidad suficiente para reaccionar con las especies organohalogenadas, glicidilo y oxirano presentes en la materia prima.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 3, en el que
- i) el anión carboxilato se añade
 - a) al comienzo del procedimiento de procesamiento o de fabricación del aceite, o
 - b) después de una o más de las etapas de procesamiento, en el que las etapas de procesamiento comprenden refinado, desgomado, desodorización, lavado, blanqueo, destilación o cualquier combinación de los mismos, o
 - c) después de las etapas de procesamiento a un aceite de triglicéridos purificado; y/o
 - ii) la corriente de éster de ácido carboxílico o la materia prima de triglicéridos comprende un ácido carboxílico, un éster de alquilo de un ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, derivados carboxílicos, haluros de acilo, carbonatos, anhídridos, derivados de heteroátomos o sus combinaciones.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el procedimiento comprende además añadir una cantidad suficiente de al menos un ácido graso para reaccionar con la al menos una base para producir el anión carboxilato y el contraión catiónico.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en el que el aceite de triglicéridos es un triglicérido de cadena C2 a C24, preferentemente un triglicérido de cadena C2 a C18, en el que el aceite de triglicéridos es preferentemente un aceite comestible, en el que preferentemente el aceite de triglicéridos se selecciona de entre el grupo que consiste en aceite de coco, aceite de cochin, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuate, aceite de soja, aceite de girasol, aceites de pino, sebo, aceite de lequerella, aceite de tung, aceite de semilla de té, aceite de ballena, aceite de semilla de sésamo, aceite de cártamo, aceite de colza, aceites de pescado, aceite de aguacate, aceite de mostaza, aceite de salvado de arroz, aceite de almendra, aceite de nuez, sus derivados y sus combinaciones, cualquier especie organohalogenada, glicidilo u otras especies de oxirano residuales en el aceite comestible se elimina preferentemente mediante una etapa adicional de desodorización del aceite de triglicéridos.
7. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el que el contraión catiónico del anión carboxilato es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, una especie catiónica que contiene nitrógeno o fósforo o sus combinaciones.
8. Procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el anión carboxilato y el contraión catiónico tienen la fórmula:



en la que R es un carbono C2 a C24 y M es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición o una especie catiónica que contiene nitrógeno o fósforo.

5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en el que la al menos una base se añade en exceso con relación a la cantidad de las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano (óxido de etileno) dentro del aceite de triglicéridos, en el que preferentemente la base se proporciona en

a) un exceso molar de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 10.000 veces con relación a la cantidad de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano en el aceite de triglicéridos; y/o

b) en una cantidad suficiente para producir al menos 350 ppm o más del anión carboxilato.

10 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-9, en el que el aceite de triglicéridos procesado comprende menos de aproximadamente 0,5 ppm de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano, preferentemente menos de aproximadamente 0,15 ppm.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el intervalo de temperaturas preferente es de aproximadamente 120°C a aproximadamente 250°C, preferentemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C.

15 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que

a) el anión carboxilato se añade en exceso con relación a la cantidad de las especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano (óxido de etileno) dentro del aceite de triglicéridos, en el que el anión carboxilato se proporciona preferentemente en una cantidad de al menos 350 ppm o mayor; y/o

20 b) la corriente de éster de ácido carboxílico procesado comprende menos de aproximadamente 0,5 ppm de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano, comprendiendo preferentemente menos de aproximadamente 0,15 ppm de especies organohalogenadas, glicidilo u otras especies de oxirano.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que

25 a) la sal de haluro metálico o las especies de alcóxido metálico resultantes de la reacción se eliminan mediante una etapa de procesamiento adicional, en el que la etapa de procesamiento adicional se selecciona de entre el grupo que consiste en filtración, lavado, centrifugado, adaptación para el invierno, extracción, acidificación con un ácido mineral, sedimentación y refinado de miscelas; y/o

b) una cantidad de tiempo suficiente es más de 30 minutos, preferentemente una hora o más; y/o

c) el producto oleoso está esencialmente libre de especies organohalogenadas, glicidilo u oxirano.