

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 273**

51 Int. Cl.:

C11B 3/02 (2006.01)

C11B 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2014 PCT/GB2014/053553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15079262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2014 E 14806710 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3074493**

54 Título: **Eliminación de ácidos grasos libres de aceites glicéricos**

30 Prioridad:

28.11.2013 GB 201321033

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

10.05.2019

73 Titular/es:

**THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST
(100.0%)
University Road
Belfast, Antrim BT7 1NN, GB**

72 Inventor/es:

**ATKINS, MARTIN;
COLEMAN, FERGAL y
GOODRICH, PETER**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 712 273 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 ácidos grasos libres de aceites glicéricos

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de ácidos grasos libres de aceites glicéricos, especialmente aceite de palma. En particular, la presente invención se dirige a un procedimiento en el que se usan líquidos iónicos específicos para eliminar ácidos grasos libres contenidos en aceites glicéricos, preferentemente aceite de palma, de manera que pueda obtenerse un aceite glicérico que tenga un contenido reducido de ácidos grasos libres. La invención también se refiere a composiciones de aceites glicéricos tratados, 10 preferentemente composiciones de aceite de palma tratado, que comprenden determinados líquidos iónicos para prevenir la acumulación de ácidos grasos libres en el aceite almacenado.
- [0002]** Existe un gran número de aceites glicéricos que pueden extraerse de fuentes naturales para consumo humano o animal, o para otros usos domésticos y comerciales. Dichos aceites glicéricos incluyen, por 15 ejemplo, aceites vegetales, aceites marinos y grasas y aceites animales. Normalmente, es necesario que los aceites glicéricos se sometan a refinado antes de su uso, lo que puede variar según el aceite de que se trate y el nivel y la naturaleza asociados de cualquier contaminación posterior a la extracción.
- [0003]** El aceite de palma es un aceite vegetal derivado principalmente del fruto de las palmas de aceite y 20 está compuesto por una serie de ácidos grasos, que incluyen ácidos palmítico y oleico, que se esterifican con glicerol. El aceite de palma tiene numerosas aplicaciones y se asocia comúnmente con el uso en la preparación de alimentos o como aditivo alimentario, y encuentra uso además en cosméticos y productos de limpieza. Se sabe que el aceite de palma en bruto contiene vitamina E y es también una de las fuentes de plantas naturales más ricas de carotenos, asociados con las actividades de la provitamina A, y se ha visto el uso de aceite de palma como fuente 25 de antioxidantes.
- [0004]** El aceite de palma contiene una gran cantidad de grasas muy saturadas, tiene una alta estabilidad oxidativa y es naturalmente bajo en colesterol y, en parte debido a su bajo coste, se usa cada vez más en la industria alimentaria como sustituto de grasas trans insaturadas grasas en ciertos productos alimentarios 30 procesados. Al igual que en otros aceites glicéricos, con el fin de hacerlo comestible, el aceite de palma en bruto debe someterse a un procedimiento de refinado para eliminar los componentes no deseados. El aceite de palma en bruto comprende monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, carotenos, esteroides, así como ácidos grasos libres (AGL), que no están esterificados con glicerol en ninguna medida. Los AGL provocan la degradación del aceite y un aumento en el enranciamiento y por tanto constituyen uno de una serie de componentes que el procedimiento de 35 refinado pretende eliminar del aceite de palma en bruto. Aunque los procedimientos de refinado pueden eliminar sustancialmente los AGL de un aceite de palma, se sabe que el almacenamiento a largo plazo del aceite de palma refinado conduce a que se repongan los niveles de AGL, a consecuencia de la inestabilidad oxidativa e hidrolítica del aceite.
- 40 **[0005]** En el procedimiento de refinado, el aceite de palma en bruto experimenta normalmente un pretratamiento de desengomado con ácido fosfórico y/o ácido cítrico para eliminar impurezas y otras sustancias no deseadas antes de la desacidificación para eliminar los AGL. A menudo, el refinado incluye también etapas de blanqueamiento (por ejemplo, con tierra decolorante) y desodorización antes de que el aceite de palma refinado se considere apto para su distribución. Se sabe que el procedimiento de desacidificación tiene un impacto económico 45 sustancial en la producción de aceite de palma refinado y en el pasado se han usado varios procedimientos químicos y físicos diferentes para la desacidificación.
- [0006]** Los procedimientos químicos incluyen el tratamiento de aceite de palma en bruto con un álcali tal como hidróxido de sodio para separar los AGL del aceite. Sin embargo, se sabe que el tratamiento químico puede 50 provocar la saponificación de glicéridos en el aceite, aumentando la proporción de monoglicéridos y diglicéridos, y la formación de una fase de jabón que provoca pérdidas de aceites neutros (glicéridos) y una menor producción de aceite refinado. También se sabe que el tratamiento químico de aceites vegetales con hidróxido de sodio elimina algunos de los principales componentes que son responsables de su estabilidad oxidativa.
- 55 **[0007]** En Abd El-salam y col., J Food Process Technol, 2011, S5, se propone un procedimiento de desacidificación alternativo para un aceite de oliva con alto contenido en ácidos grasos libres (OACAGL) que usa un tratamiento con gel de sílice en lugar de usar hidróxido de sodio o hidróxido de calcio. Se ha comunicado que el gel de sílice es efectivo para la neutralización del OACAGL y además elimina las sustancias de oxidación secundarias.
- 60 **[0008]** A pesar de lo anterior, los procedimientos físicos se prefieren en general a los procedimientos químicos para la desacidificación de aceite de palma en bruto dado que son efectivos para eliminar los AGL a la vez que se evitan la saponificación y la emulsificación no deseables. Como resultado, los procedimientos físicos de refinado tampoco adolecen de las mismas pérdidas de rendimiento asociadas con el refinado químico, especialmente en el caso de aceites con contenidos superiores de AGL. El refinado físico se basa principalmente en 65 técnicas químicas de destilación libre y en general implica la purga de vapor saturado a través de un aceite con una

alta temperatura al vacío, con lo que se eliminan los AGL, así como los compuestos odoríferos. Aunque el refinado físico tiene una serie de ventajas con respecto al refinado químico, se sabe que los procedimientos físicos consumen mucha energía y el calentamiento del aceite a alta temperatura a presión reducida puede producir reacciones secundarias que pueden incidir en sus propiedades fisicoquímicas y organolépticas.

5

[0009] Entre los procedimientos alternativos que se han propuesto se incluyen técnicas de extracción líquido-líquido con disolventes polares, que funcionan sobre la base de las diferencias de solubilidad de los AGL y el aceite neutro con el fin de efectuar la desacidificación. En dicho procedimiento, los AGL se separan del agente neutro mediante distribución selectiva en una fase de disolvente determinada. Meirelles y col., Recent Patents on Engineering 2007, 1, 95-102, ofrecen una visión general de dichos planteamientos para la desacidificación de aceites vegetales. Se exponen procedimientos biológicos, reesterificación química, extracción de líquidos supercríticos y procesamiento de membrana, aunque se centran en particular en los procedimientos de extracción líquido-líquido. Esta última técnica se suele considerar ventajosa sobre la base de que puede realizarse a temperatura ambiente, no genera productos de desecho y ofrece como ventaja pérdidas bajas de aceite neutro. Sin embargo, Meirelles y col. observan que a la implementación de un procedimiento de extracción líquido-líquido para desacidificación se le asocian importantes costes de capital, y persisten dudas sobre los beneficios globales de este procedimiento cuando se implementa a escala industrial. De este modo, abogan por una comparación entre los requisitos de energía para evaporar el disolvente como parte de su recuperación a partir del aceite refinado en la extracción líquido-líquido con los asociados al funcionamiento a alta temperatura y alto vacío en procedimientos de refinado físicos.

[0010] Una cuestión adicional se refiere a la estabilidad del aceite glicerídico, tal como aceite de palma, que se obtiene después del procedimiento de refinado. Se sabe que existe propensión a que el contenido de AGL en el aceite de palma refinado aumente con el tiempo a consecuencia de la inestabilidad oxidativa e hidrolítica del aceite. Con el tiempo el aumento en AGL afecta negativamente a las cualidades organolépticas del aceite de palma refinado, hasta el punto de que finalmente se enrancia. Esta falta de estabilidad en almacenamiento del aceite de palma tiene un impacto importante en el valor de mercado del aceite de palma. Existen varias opciones de tratamiento posibles para tratar el aceite de palma de manera que pueda almacenarse con mayor eficacia. Entre ellas se incluyen el almacenamiento en presencia de óxidos básicos, tales como óxido de calcio, óxido de magnesio y dolomita, o hidrotalcitas que neutralizan el AGL cuando se produce. Aunque estos neutralizadores de ácidos son útiles para prevenir que los niveles de AGL aumenten por encima de un cierto umbral durante el almacenamiento, existe el problema de que se forman carboxilatos metálicos en forma de sales de neutralización que tienen una alta solubilidad en el aceite. Este resultado es indeseable ya que puede influir negativamente en las propiedades organolépticas y/o fisicoquímicas del aceite.

35

[0011] El documento EP 1.911.829 describe un procedimiento para desacidificar un aceite en bruto y/o un destilado de aceite en bruto que contiene ácidos orgánicos que comprende las etapas de: (a) puesta en contacto del aceite en bruto y/o el destilado de aceite en bruto que contiene ácidos orgánicos con un líquido iónico básico y extracción de al menos una porción de los ácidos orgánicos en el líquido iónico básico como una fase de extracto; y (b) separación de una fase de aceite en bruto y/o destilado de aceite en bruto que se reduce en acidez con respecto a la fase de extracto del líquido iónico básico.

[0012] Persiste la necesidad de un procedimiento para la desacidificación de aceites glicerídicos, tales como aceite de palma, que sea capaz de producir productos de alto valor, a la vez que evite los requisitos de alta energía asociados con los procedimientos conocidos, especialmente los relacionados con el refinado físico. Existe también la necesidad de una solución a los problemas de almacenamiento a largo plazo asociados con los aceites glicerídicos refinados, tales como aceite de palma refinado, en los que se sabe que el contenido de AGL se repone al menos en cierta medida durante un periodo de tiempo.

[0013] Un aspecto de la presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que pueden usarse ventajosamente líquidos iónicos básicos seleccionados específicamente que comprenden un anión básico para la desacidificación de aceites glicerídicos, preferentemente aceite de palma, como parte de un procedimiento de refinado químico. Un aspecto adicional de la invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que también pueden usarse ventajosamente líquidos iónicos básicos seleccionados específicamente que comprenden un anión básico para mejorar la estabilidad en almacenamiento de aceites glicerídicos refinados, preferentemente aceite de palma refinado.

[0014] El término "líquido iónico" tal como se usa en la presente memoria se refiere a un líquido que puede producirse mediante fusión de una sal, y cuando se produce de este modo consiste exclusivamente en iones. Un líquido iónico puede formarse a partir de una sustancia homogénea que comprende una especie de catión y una especie de anión, o puede estar compuesto por más de una especie de catión y/o más de una especie de anión. Así, un líquido iónico puede estar compuesto por más de una especie de catión y una especie de anión. Un líquido iónico puede estar compuesto además por una especie de catión, y una o más especies de anión. Más todavía, un líquido iónico puede estar compuesto por más de una especie de catión y más de una especie de anión.

65

[0015] El término "líquido iónico" incluye compuestos que tienen puntos de fusión altos y compuestos que tienen puntos de fusión bajos, por ejemplo, a o por debajo de la temperatura ambiente. Así, muchos líquidos iónicos tienen puntos de fusión inferiores a 200 °C, preferentemente inferiores a 150 °C, especialmente inferiores a 100 °C, aproximadamente a temperatura ambiente (15 a 30 °C) o incluso inferiores a 0 °C. Los líquidos iónicos que tienen 5 puntos de fusión inferiores a aproximadamente 30 °C se refieren comúnmente como "líquidos iónicos a temperatura ambiente". En los líquidos iónicos a temperatura ambiente, las estructuras del catión y el anión impiden la formación de una estructura cristalina ordenada y por tanto la sal es líquida a temperatura ambiente.

[0016] Los líquidos iónicos se conocen en su sentido más amplio como disolventes, debido a que su presión 10 de vapor insignificante, su estabilidad de temperatura, su baja inflamabilidad y su capacidad de reciclado los convierten en respetuosos con el medio ambiente. Debido al inmenso número de combinaciones de anión/catión que están disponibles es posible un ajuste fino de las propiedades físicas del líquido iónico (por ejemplo, punto de fusión, densidad, viscosidad y miscibilidad con agua o disolventes orgánicos) para adecuarse a los requisitos de una aplicación en particular.

15 **[0017]** Los líquidos iónicos se han aprovechado así en el pasado como disolventes para diversas síntesis de compuestos orgánicos y polímeros debido a sus propiedades ventajosas. Se han publicado diversos informes que especulan acerca de los diferentes papeles que los líquidos iónicos pueden desempeñar cuando se usan como disolventes. S.-I. Ishiguro y col., Pure Appl. Chem., Vol. 82, n.º 10, pág. 1927 a 1941, 2010, comunican el papel 20 crucial que desempeña la interacción soluto-disolvente, o solvatación de iones o moléculas de soluto, en reacciones en las que puede considerarse que los líquidos iónicos actúan como disolventes. Se dedica un interés especial al importante papel que desempeña la estructura líquida de dichos disolventes en las reacciones en solución, en las que pueden liberarse partículas de disolvente tras la reacción antes de ser transferidas y de alojarse en la estructura líquida en volumen.

25 **[0018]** S.-I. Ishiguro y col. indican que la estructura líquida de los líquidos iónicos es heterogénea, a diferencia de los disolventes moleculares, lo que puede aportar propiedades de disolvente específicas, así como reactividades de soluto específicas, en los líquidos iónicos. Sin embargo, admiten que la propiedad de ácido-base de los líquidos iónicos, por ejemplo, no se ha establecido satisfactoriamente en términos de la química de soluciones, 30 en especial en comparación con los líquidos moleculares normales. Así es difícil predecir el papel que pueden tener los líquidos iónicos en reacciones basadas en soluciones específicas.

[0019] Un uso actual bastante menos frecuente de los líquidos iónicos tiene lugar en procedimientos de extracción en los que las especies pueden repartirse preferentemente en una fase de líquido iónico. Una de estas 35 aplicaciones se asemeja a los procedimientos de extracción líquido-líquido expuestos anteriormente en la presente memoria con respecto a los disolventes convencionales. A modo de ejemplo, los líquidos iónicos se han usado en el pasado en la separación de ácidos nafténicos del aceite en bruto o de un destilado de aceite en bruto seleccionado entre gas de petróleo licuado, gasolina, nafta, queroseno, combustible diésel, aceite de combustible, aceite lubricante y cera de parafina, o una mezcla de los mismos, tal como se refiere en los documentos WO-2010/136.783 40 y WO-2012/069.832. Estas separaciones actúan sobre la base de una distribución preferente de los ácidos nafténicos en una fase de líquido iónico, correspondiente a una forma de extracción líquido-líquido.

[0020] Manic, M. S. y col., AIChE Journal, mayo de 2011, Vol. 57, n.º 5, páginas 1344 a 1355 comunican también el uso de dos líquidos iónicos, en concreto coco-metilsulfato de alquilpentaetoximetilamonio 45 (AMMOENG100) y 1-butil-3-metilimidazolio dicianamida (bmimDCA), para la separación de ácido linoleico de un aceite de soja específicamente por una extracción líquido-líquido. AMMOENG100 y bmimDCA se seleccionaron para este fin basándose en su baja miscibilidad con aceite de soja y en su completa miscibilidad con ácido linoleico.

[0021] De los dos líquidos iónicos mencionados anteriormente, se encontró que AMMOENG100 50 proporcionaba una separación significativamente mejor del ácido linoleico en la fase de líquido iónico. Los autores proponen que se debe a la mayor afinidad entre este líquido iónico y el ácido linoleico, a consecuencia de la cadena de coco-alquilo en AMMOENG100. La cadena de coco-alquilo es una mezcla de varias cadenas de ácido grasos, con aproximadamente el 50 % en peso de cadena de alquilo de ácido láurico. Se propone que la afinidad entre AMMOENG100 y el ácido linoleico es consecuencia de que el primero es también un derivado de un ácido graso. En 55 cambio, el catión de BmimDCA corresponde a un grupo de 1-butil-3-metilimidazolio aromático que no incorpora ninguna cadena de coco-alquilo y así tiene una estructura sustancialmente diferente a la del catión de AMMOENG100.

[0022] Los líquidos iónicos usados en el procedimiento de la presente invención se basan en cationes amonio 60 simples que no proceden de un ácido graso ni tienen carácter aromático. Por otra parte, los líquidos iónicos usados en el procedimiento de la presente invención incorporan aniones básicos. Estos aniones no son meramente aniones espectadores seleccionados debido a su capacidad de conferir un cierto punto de fusión al líquido iónico resultante. Se cree que la basicidad de los aniones que forman parte de los líquidos iónicos usados conjuntamente con la presente invención contribuye a su capacidad para eliminar ácidos grasos libres de los aceites glicéricos.

65

[0023] En lugar de emplear líquidos iónicos en procedimientos de extracción líquido-líquido, el procedimiento de la presente invención hace uso de ciertos líquidos iónicos básicos seleccionados específicamente en una reacción de tipo ácido-base con ácidos grasos libres (AGL) contenidos en aceites glicéricos, tales como aceite de palma. El procedimiento de la presente invención corresponde a una nueva forma de refinado químico de aceites glicéricos, tales como aceite de palma, que implica la reacción del líquido iónico básico con el AGL, para formar una sal de neutralización, que comprende la base conjugada del AGL, y agua o un alcohol (dependiendo de la naturaleza del anión básico del líquido iónico básico).

[0024] Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención puede realizarse en condiciones suaves de temperatura y presión, especialmente en comparación con procedimientos conocidos de la técnica anterior, y permitir la eliminación efectiva de AGL a partir de aceites glicéricos, tales como aceite de palma, para producir un aceite tratado de alta calidad. Las sales de neutralización que proceden de la reacción del líquido iónico básico y los ácidos grasos libres son líquidos iónicos en sí. Así, el procedimiento de la presente invención implica la reacción de un líquido iónico básico con AGL para producir la formación *in situ* de un líquido iónico adicional que comprende la base conjugada del AGL.

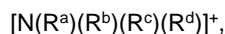
[0025] La sal de neutralización (líquido iónico que comprende la base conjugada del AGL) formada a partir de la reacción del líquido iónico básico y el AGL según la presente invención no son tóxicos. De este modo, no es necesario llevar a cabo ningún procesamiento exhaustivo para eliminar completamente todas las trazas del aceite tratado, con el fin de que el aceite sea apto para uso comercial. Esto resulta ventajoso ya que puede aumentar el rendimiento de los aceites glicéricos tratados, tales como aceite de palma tratado, en comparación con procedimientos alternativos en los que se usan materiales tóxicos o se forman durante la desacidificación, de manera que posteriormente es necesaria la purificación del aceite tratado.

[0026] En algunas realizaciones, las sales de neutralización procedentes de la reacción del líquido iónico básico con AGL se recuperan a partir del aceite glicérico. En este caso, el líquido iónico básico puede regenerarse a partir de las sales de neutralización por medio de un procedimiento de regeneración para su reciclado en la fase de desacidificación, si se desea.

[0027] En algunas realizaciones, el procedimiento de la invención puede producir subproductos de alto valor, que pueden representar un flujo de ingresos adicional para contrarrestar los costes importantes de la desacidificación de aceites glicéricos, tales como aceite de palma. Por ejemplo, las sales de neutralización de AGL obtenidas por el procedimiento de la presente invención pueden ser subproductos valiosos comercialmente de por sí. En particular, las sales de neutralización de ácido esteárico son posibles subproductos especialmente deseables del procedimiento de la presente invención.

[0028] De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para eliminar ácidos grasos libres de un aceite glicérico, preferentemente aceite de palma, que contiene ácidos grasos libres, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(i) puesta en contacto del aceite glicérico que contiene ácidos grasos libres con el líquido iónico básico; en el que el líquido iónico básico tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión seleccionado entre:



en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 - C_4 , alcóxialcoxi C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_6 , -OH, -SH, -CO₂(alquilo C_1 - C_6), -OC(O)(alquilo C_1 - C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquileo -(CH₂)_q- en la que q es de 3 a 6; y

(ii) obtención de un aceite glicérico tratado que tiene un contenido reducido de ácido graso libre en comparación con el suministro de aceite glicérico de la etapa (i).

[0029] En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende además la separación de sales de neutralización de ácidos grasos libres formadas en la etapa (i) y/o cualquier líquido iónico básico residual a partir del aceite glicérico tratado.

[0030] El término "básico" usado en la presente memoria se refiere a bases de Bronsted que tienen la capacidad de reaccionar con (neutralizar) ácidos para formar sales. El intervalo de pH de las bases está comprendido entre más de 7,0 y 14,0 cuando están disueltas o en suspensión en agua.

[0031] El término "aceite glicérico" usado en la presente memoria se refiere a un aceite o grasa que comprende glicéridos (monoglicéridos, diglicéridos y/o triglicéridos) como componente principal de los mismos.

Preferentemente, el aceite glicérido se obtiene al menos parcialmente de una fuente natural (por ejemplo, una fuente vegetal, animal o de peces/crustáceos) y además preferentemente es comestible. Los aceites glicéricos incluyen aceites vegetales, aceites marinos y aceites/grasas animales.

5 **[0032]** Los aceites vegetales incluyen todos los aceites de plantas, frutos secos y semillas. Entre los ejemplos de aceites vegetales adecuados que pueden usarse en la presente invención se incluyen: aceite de açai, aceite de almendra, aceite de haya, aceite de anacardo, aceite de coco, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de pomelo, aceite de semilla de uva, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de limón, aceite de macadamia, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de naranja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de pecán, aceite de pino, aceite de pistacho, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de nuez y aceite de germen de trigo. Los aceites vegetales preferidos son los seleccionados entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol. Con la máxima preferencia, el aceite vegetal es aceite de palma.

20 **[0033]** Los aceites marinos adecuados incluyen aceites derivados de los tejidos de peces grasos o crustáceos (por ejemplo, krill). Entre los ejemplos de aceites/grasas animales adecuados se incluyen grasa de cerdo (manteca), grasa de pato, grasa de ganso, aceite de sebo y mantequilla.

25 **[0034]** Los ácidos grasos libres que pueden estar presentes en los aceites glicéricos según la presente invención incluyen ácidos grasos libres monoinsaturados, poliinsaturados y saturados.

30 **[0035]** Entre los ejemplos de ácidos grasos libres insaturados se incluyen: ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoeláidico, ácido α -linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentanoico, ácido erúxico y ácido docosahexanoico. Entre los ejemplos de ácidos grasos libres saturados se incluyen: ácido caprílico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecílico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido lignocérico y ácido cerótico.

35 **[0036]** Preferentemente el aceite glicérido usado en la presente invención es un aceite vegetal. Más preferentemente, el aceite glicérido es un aceite vegetal seleccionado entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol. Con la máxima preferencia, el aceite vegetal es aceite de palma.

40 **[0037]** El término "aceite de palma" usado en la presente memoria incluye un aceite derivado al menos parcialmente de un árbol del género *Elaeis*, que forma parte de los géneros *Arecaceae*, y que incluye las especies *Elaeis guineensis* (palma de aceite africana) y *Elaeis oleifera* (palma de aceite americana), o híbridos de las mismas. Con la máxima preferencia, el aceite glicérido usado de acuerdo con la presente invención es aceite de palma. Así, el aceite de palma puede usarse de acuerdo con todos los aspectos y todas las realizaciones de la invención en los que se hace referencia a un aceite glicérido. El aceite de palma en bruto puede obtenerse del mesocarpio fibroso y de las semillas de las palmas de aceite. Entre los ejemplos de ácidos grasos libres que pueden estar presentes en el aceite de palma en bruto se incluyen los ácidos palmítico (C₁₆), oleico (C₁₈), esteárico (C₁₈), mirístico (C₁₄) y linoleico (C₁₈). El aceite de palma puede fraccionarse para separar las fracciones de oleína de palma (líquida) y estearina de palma (sólida) por procedimientos de fraccionamiento que comprenden normalmente enfriamiento, cristalización y separación de membrana. El refraccionamiento de la oleína del aceite de palma y la estearina del aceite de palma también pueden proporcionar una media fracción de palma que tiene un alto contenido de triglicéridos disaturados.

50 **[0038]** El procedimiento de la presente invención puede usarse con aceite de palma que esté en bruto o refinado, siempre que exista una cantidad de AGL presente que sea eliminada del aceite, o cuando el AGL pueda formarse más adelante y neutralizarse *in situ*, según algunos aspectos de la invención descritos en la presente memoria. El término "en bruto" usado en la presente memoria en referencia al aceite de palma pretende indicar que el aceite de palma no se ha sometido a refinado específicamente para eliminar los ácidos grasos libres del mismo, es decir, no se ha sometido a una etapa de desacidificación. Un aceite de palma en bruto se usa preferentemente cuando en la presente memoria se hace referencia a aceite de palma, salvo que se haga referencia específicamente a un aceite de palma tratado en el contexto de un aceite obtenido como consecuencia del procedimiento de desacidificación de la invención, o un aceite tratado cuya estabilidad en almacenamiento haya sido mejorada de acuerdo con un aspecto de la invención descrita a continuación.

60 **[0039]** Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención evita la vía tradicional que conduce a la saponificación de glicéridos, que es una reacción secundaria común cuando la desacidificación se realiza con hidróxido de sodio o de potasio, como en algunos procedimientos de la técnica anterior. Además, en contraste con las sales de neutralización de ácidos grasos libres de carboxilato de sodio o potasio, las sales de neutralización de carboxilato de amonio formadas mediante la desacidificación con el líquido iónico básico descrito anteriormente son

significativamente más solubles en agua. Esto puede ser ventajoso en cualquier etapa posterior de separación del aceite de palma refinado a partir de las sales de neutralización mediante distribución en una fase acuosa, que puede usarse como disolvente para el líquido iónico básico.

5 **[0040]** En una realización de la presente invención, el anión básico se selecciona entre alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, hidróxido y alcóxido; preferentemente hidrogenocarbonato y alquilcarbonato; y más preferentemente hidrogenocarbonato.

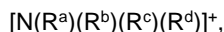
[0041] Cuando el anión básico se selecciona entre alcóxido o alquilcarbonato, el grupo alquilo puede ser
10 lineal o ramificado y puede estar sustituido o no sustituido. En una realización preferida, el grupo alquilo no está sustituido. En otra realización preferida, el grupo alquilo no está ramificado. En una realización más preferida, el grupo alquilo es no sustituido y no ramificado.

[0042] El grupo alquilo puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de
15 carbono y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alquilo puede seleccionarse así entre metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y/o decilo. Debe entenderse que pueden usarse también grupos alquilo ramificados tales como iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo y/o terc-butilo. Se prefieren especialmente metilo, etilo, propilo y butilo. En una realización preferida adicional, el grupo alquilo se selecciona entre metilo y etilo.

20 **[0043]** En una realización de la presente invención, el anión básico se selecciona entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato.

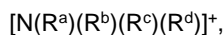
[0044] En una realización preferida de la presente invención, el anión básico se selecciona entre serinato,
25 lisinato, prolinato, taurinato y treoninato, más preferentemente entre lisinato, prolinato y serinato, con la máxima preferencia el anión básico es lisinato.

[0045] Preferentemente, el catión se selecciona entre:



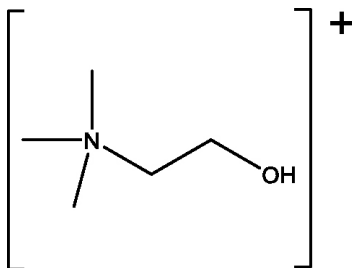
30 en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_8 , que incluye alquilo C_1 , C_2 , C_4 y C_6 , en el que uno o más de R^a , R^b , R^c o R^d pueden estar opcionalmente sustituidos por de uno a tres grupos tal como se describe anteriormente.

35 **[0046]** Más preferentemente, el catión se selecciona entre:



40 en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_4 , que incluye alquilo C_1 , C_2 y C_4 , en el que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido por un solo grupo -OH.

[0047] Con la máxima preferencia, el catión es colina:

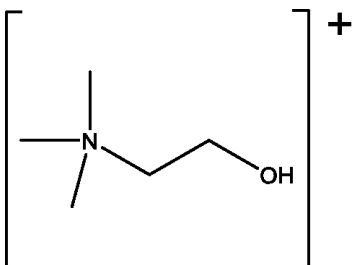


45 **[0048]** Se observará que para que el aceite glicerídico, tal como aceite de palma, obtenido directamente a partir del procedimiento de la invención sea apto para consumo, el líquido iónico básico usado para neutralizar el AGL, así como la sal formada a partir de la reacción ácido-base, debe tener una toxicidad baja o nula. Un líquido iónico básico que comprende un catión colina es especialmente adecuado para su uso con el procedimiento de la
50 presente invención. La colina es un nutriente esencial soluble en agua agrupado con las vitaminas del complejo B que es un precursor de acetilcolina, implicada en numerosas funciones fisiológicas. La colina tiene una toxicidad especialmente baja y una excelente biodegradabilidad, lo que la convierte en un ingrediente natural que es capaz de formar un líquido iónico que es especialmente útil en el procedimiento de la presente invención.

55 **[0049]** Así, en una realización preferida de la presente invención, se proporciona un procedimiento no tóxico para eliminar ácidos grasos libres de un aceite glicerídico, preferentemente aceite de palma, que contiene ácidos

grasos libres, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (i) puesta en contacto del aceite glicérico que contiene ácidos grasos libres con un líquido iónico básico; en el que el líquido iónico básico tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión colina:

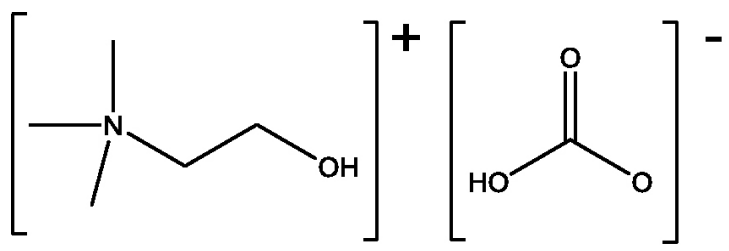


10 y

- (ii) obtención de un aceite glicérico tratado que tiene un contenido reducido de ácido graso libre en comparación con el suministro de aceite glicérico de la etapa (i).

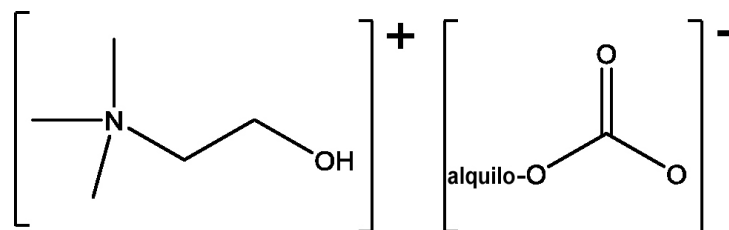
- 15 **[0050]** Más preferentemente, el líquido iónico básico se selecciona entre:

bicarbonato de colina:



20

o alquilcarbonato de colina:

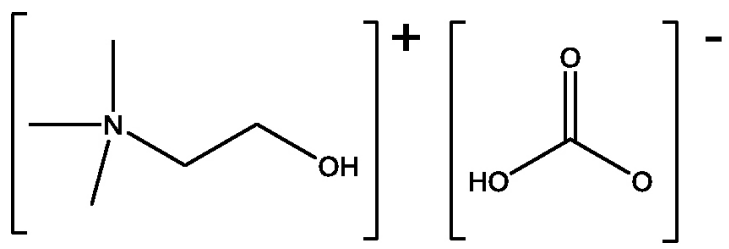


- 25 en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo tal como se describe anteriormente en la presente memoria.

- [0051]** Más preferentemente todavía, el líquido iónico básico es:

bicarbonato de colina:

30



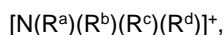
- [0052]** Los líquidos iónicos básicos que comprenden un anión básico seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato son también especialmente adecuados en el

procedimiento de la presente invención debido a la toxicidad especialmente baja de estos derivados de aminoácidos.

[0053] Así, en una realización preferida adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento no tóxico para eliminar ácidos grasos libres de un aceite glicerídico, preferentemente aceite de palma, que contiene 5 ácidos grasos libres que comprende las etapas de:

(i) puesta en contacto del aceite glicerídico que contiene ácidos grasos libres con un líquido iónico básico; en el que el líquido iónico básico tiene un anión básico seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión seleccionado entre:

10



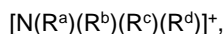
en el que: R^a, R^b, R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C₃-C₆, en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no 15 sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C₁-C₄, alcoxialcoxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, -OH, -SH, -CO₂(alquilo C₁-C₆), -OC(O)(alquilo C₁-C₆), o dos cualesquiera de R^a, R^b, R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquileo -(CH₂)_q- en la que q es de 3 a 6; y

(ii) obtención de un aceite glicerídico tratado que tiene un contenido reducido de ácido graso libre en comparación con el suministro de aceite glicerídico de la etapa (i).

20

[0054] Más preferentemente, el anión básico se selecciona entre serinato, lisinato, prolinato, taurinato y treoninato, más preferentemente todavía entre lisinato, prolinato y serinato, y más preferentemente aún el anión básico es lisinato.

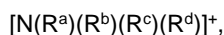
25 **[0055]** Más preferentemente, el catión se selecciona entre:



en el que: R^a, R^b, R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₈, que incluye alquilo C₁, 30 C₂, C₄ y C₆, en el que uno o más de R^a, R^b, R^c o R^d pueden estar opcionalmente sustituidos por de uno a tres grupos tal como se describe anteriormente.

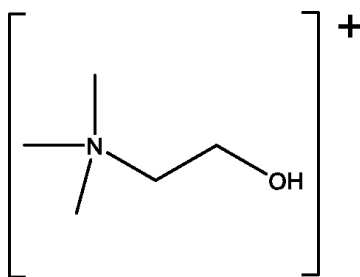
[0056] Más preferentemente todavía, el catión se selecciona entre:

35



en el que: R^a, R^b, R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₄, que incluye alquilo C₁, C₂ y C₄, en el que al menos uno de R^a, R^b, R^c o R^d está sustituido por un solo grupo -OH.

40 **[0057]** Más preferentemente todavía, el catión es colina:



45 **[0058]** Se observará que, en los procedimientos no tóxicos descritos anteriormente, el procedimiento puede comprender adicionalmente todavía una etapa de separación de las sales de neutralización de ácidos grasos libres formadas en la etapa (i) y/o cualquier líquido iónico básico residual a partir del aceite glicerídico tratado.

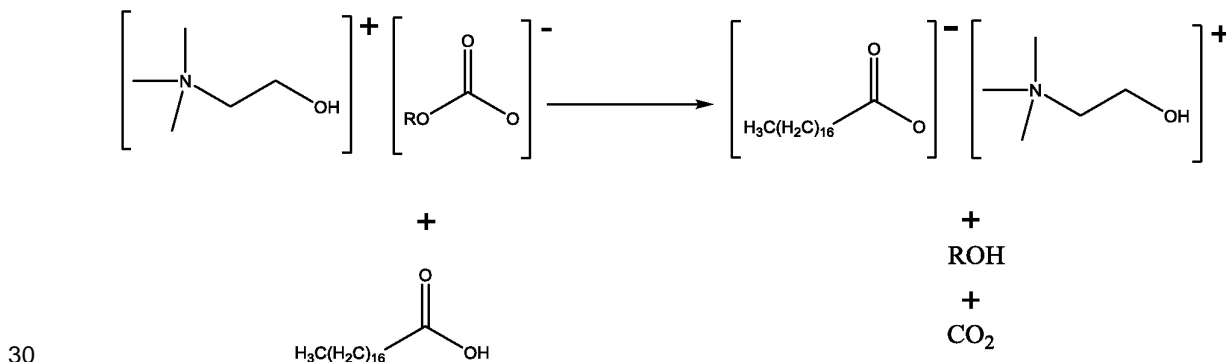
[0059] Las sales de neutralización basadas en colina y/o derivados de aminoácidos formadas en las realizaciones anteriores de la presente invención tienen una toxicidad tan baja que no es necesario comprometer el 50 aceite glicerídico tratado para un procesamiento adicional con el fin de eliminar completamente todas las trazas de las sales de neutralización. Por otra parte, puede ser deseable un contenido menor de los líquidos iónicos básicos basados en colina y/o aminoácidos útiles en las realizaciones no tóxicas descritas anteriormente para mejorar el valor nutricional del aceite glicerídico tratado. Por ejemplo, la presencia de un líquido iónico básico que comprende un catión colina y/o un anión aminoácido tal como se describe anteriormente en la presente memoria, puede ser 55 especialmente beneficiosa para aumentar el valor nutricional del aceite glicerídico.

[0060] Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de aceite glicérico tratado, preferentemente una composición de aceite de palma tratado, que se obtiene por un procedimiento no tóxico tal como se describe anteriormente usando un líquido iónico básico que comprende un catión colina, comprendiendo la composición entre el 0,1 y el 25 % en peso de sal de neutralización a base de colina, preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 y el 3 % en peso, y con la máxima preferencia que comprende entre el 0,1 y el 2 % en peso de una sal de neutralización a base de colina.

[0061] De forma alternativa y/o adicional, la presente invención proporciona una composición de aceite glicérico tratado, preferentemente una composición de aceite de palma tratado, que se obtiene mediante un procedimiento no tóxico tal como se describe anteriormente usando un iónico básico que comprende un anión seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato, comprendiendo la composición entre el 0,1 y el 25 % en peso de un anión seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato, preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 y el 3 % en peso, comprendiendo con la máxima preferencia entre el 0,1 y el 2 % en peso de un anión seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato.

[0062] En una realización preferida en particular, el procedimiento de la presente invención comprende la puesta en contacto de aceite glicérico, preferentemente aceite de palma, que comprende ácido esteárico con un líquido iónico básico tal como se describe anteriormente en la presente memoria que comprende un catión colina, preferentemente en el que el líquido iónico básico es bicarbonato de colina o alquilcarbonato de colina, para formar estearato de colina (tal como se ilustra en el Esquema I que se muestra a continuación) y para obtener un aceite glicérico tratado que tiene un contenido reducido de ácido esteárico en comparación con el suministro de aceite glicérico. Preferentemente, el estearato de colina se aísla como un subproducto de alto valor del procedimiento. Tal como se describe anteriormente en la presente memoria, las sales de neutralización formadas después de la reacción de AGL con un líquido iónico básico de acuerdo con la presente invención son en sí líquidos iónicos que comprenden la base conjugada del AGL (como queda claro a partir del Esquema I mostrado a continuación).

Esquema I



en el que R es H o un grupo alquilo tal como se define anteriormente en la presente memoria.

[0063] El líquido iónico básico y el aceite glicérico pueden ponerse en contacto en una relación en masa de 1:25, y de 1:50, y también de 1:75.

[0064] El líquido iónico básico puede usarse en el procedimiento de la presente invención en forma con soporte o sin soporte. Los soportes adecuados para su uso en la presente invención pueden seleccionarse entre sílice, alúmina, alúmina-sílice, carbón, carbón activado o una zeolita. Preferentemente, el soporte es sílice.

[0065] Los procedimientos para el soporte de un líquido iónico en un material de soporte son bien conocidos en la técnica, tal como, por ejemplo, en los documentos US 2002/0169071, US 2002/0198100 y US 2008/0306319. Normalmente, el líquido iónico básico puede ser fisioadsorbido o quimioadsorbido en el material de soporte, y preferentemente es fisioadsorbido.

[0066] En los procedimientos de la presente invención, el líquido iónico básico puede ser adsorbido en el soporte en una relación en masa entre líquido iónico básico/soporte de 10:1 a 1:10, preferentemente en una relación en masa entre líquido iónico básico/soporte de 1:2 a 2:1.

[0067] Cuando el líquido iónico básico está sin soporte, preferentemente es inmisible con el aceite. Por inmisible con el aceite se entiende que el líquido iónico básico es soluble en la fase de aceite glicérico tratado a una concentración inferior a 50 ppm, preferentemente inferior a 30 ppm, más preferentemente inferior a 20 ppm, con la máxima preferencia inferior a 10 ppm, por ejemplo, inferior a 5 ppm. Así, la solubilidad del líquido iónico básico se

adapta de manera que el líquido iónico básico es inmisible con el aceite o la grasa.

[0068] La solubilidad del líquido iónico básico también puede adaptarse de manera que el líquido iónico básico es insoluble o soluble en agua. Por insoluble en agua se entiende que el líquido iónico básico tiene una solubilidad en agua inferior a 50 ppm, preferentemente, inferior a 30 ppm, más preferentemente inferior a 20 ppm, con la máxima preferencia, inferior a 10 ppm, por ejemplo, inferior a 5 ppm. Cuando el líquido iónico básico está sin soporte, preferentemente es miscible con agua.

[0069] Si se desea, la reacción ácido-base puede realizarse en presencia de un disolvente que sea compatible con el líquido iónico básico y el aceite glicérido. El uso de un disolvente puede ser apropiado cuando se desee modificar la viscosidad de un líquido iónico. Alternativamente, el uso de un disolvente puede conferir propiedades deseables en la estructura de líquido de la reacción basada en solución que son especialmente adecuadas para promover la reacción ácido-base entre el líquido iónico básico y el AGL. Los disolventes adecuados para este fin incluyen disolventes polares, tales como agua o alcohol, por ejemplo, metanol o etanol.

[0070] En una realización de la invención, el disolvente está presente en una cantidad inferior al 10 % en peso basándose en el peso total de la mezcla de reacción. En una realización adicional de la invención, el disolvente está presente en una cantidad inferior al 5 % en peso basándose en el peso total de la mezcla de reacción, por ejemplo, en una cantidad inferior al 2 % en peso. En otra realización, el disolvente está presente en una cantidad del 1 % en peso o menos basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

[0071] En una realización alternativa, el líquido iónico básico es soluble en agua y se pone en contacto con el aceite glicérido, preferentemente aceite de palma, en la etapa (i) en forma de una solución acuosa. Preferentemente, la concentración del líquido iónico básico en solución acuosa es del 75 al 85 % p/p, más preferentemente del 80 % p/p.

[0072] De manera adecuada, la puesta en contacto de la etapa (i) del procedimiento de la presente invención se efectúa a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C, preferentemente entre temperatura ambiente y 100 °C, más preferentemente entre temperatura ambiente y 50 °C, por ejemplo, 40 °C. Tal como se observará, cuando el aceite glicérido es sólido a temperatura ambiente, son preferibles temperaturas más elevadas de manera que el aceite glicérido está en forma líquido para la puesta en contacto de la etapa (i). De manera adecuada, la puesta en contacto de la etapa (i) se efectúa a una presión de 0,1 MPa absoluta a 10 MPa absoluta (1 bar absoluto a 100 bares absolutos).

[0073] Cuando el líquido iónico está sin soporte, la etapa (i) puede realizarse mediante la puesta en contacto del aceite glicérido con el líquido iónico básico en un recipiente en el que la mezcla resultante se agita usando, por ejemplo, un agitador mecánico, un agitador ultrasónico, un agitador electromagnético o mediante burbujeo de un gas inerte a través de la mezcla. De manera adecuada, el líquido iónico básico y el aceite glicérido pueden ponerse en contacto en la etapa de extracción en una relación de volumen superior a 1:40 a 1:300, y pueden ponerse en contacto en una relación en masa de 1:50, preferentemente de 1:100. La etapa de mezclado puede durar de 1 minuto a 60 minutos, preferentemente de 2 a 30 minutos, más preferentemente, de 5 a 20 minutos y con la máxima preferencia, de 8 a 15 minutos.

[0074] Debe entenderse que, en el procedimiento de la presente invención, es preferible que la cantidad de líquido iónico básico empleada en la puesta en contacto de la etapa (i) sea al menos equivalente en términos molares con el AGL contenido en el aceite glicérido. El contenido de AGL en el aceite glicérido puede determinarse por tanto antes del tratamiento con líquido iónico básico usando técnicas de titulación comunes, las cuales conoce el experto en la materia. Por ejemplo, puede usarse la titulación con hidróxido de sodio usando indicador de fenolftaleína para determinar el contenido de AGL de aceite glicérido.

[0075] Para líquidos iónicos básicos sin soporte, la etapa (ii) puede realizarse mediante separación por gravedad (por ejemplo, en una unidad de sedimentación), en la que el aceite glicérido tratado, tal como aceite de palma, está generalmente en la fase superior y en la fase inferior se incorporan agua o alcohol (posibles subproductos de la reacción ácido-base), sales de ácidos grasos libres y cualquier líquido iónico básico residual en la unidad de sedimentación. Cuando el líquido iónico básico sin soporte es insoluble en agua y/o alcohol, es posible que se obtenga una mezcla en 3 fases si existe líquido iónico básico residual importante en el que el aceite glicérido tratado está generalmente en la fase superior, el agua y/o alcohol que contiene las sales del ácido graso libre está en la fase media y el líquido iónico básico está en la fase inferior en la unidad de sedimentación. Las fases también pueden separarse en la etapa (ii) usando, por ejemplo, un decantador, un hidrociclón, un separador coalescente electrostático, una centrífuga o una prensa de filtro de membrana. Preferentemente, las fases se separan por medio de una centrífuga en la etapa (ii). La etapa (i) seguida por la etapa (ii) puede repetirse varias veces, preferentemente de 2 a 6, por ejemplo, de 2 a 4 veces, hasta que el nivel de ácidos grasos libres en el aceite glicérido se reduzca a un valor aceptable.

[0076] Las etapas (i) y (ii) también pueden realizarse conjuntamente en una columna de reacción a

contracorriente. El aceite glicéridico que contiene AGL (en lo sucesivo "corriente de suministro de aceite") se introduce generalmente en o cerca de la parte inferior de la columna de reacción a contracorriente y el líquido iónico básico (en lo sucesivo "corriente de suministro de líquido iónico básico") en o cerca de la parte superior de la columna de reacción a contracorriente. Se retira una fase de aceite glicéridico que tiene un contenido de AGL reducido (en lo sucesivo "corriente de aceite de producto") de la parte superior de la columna y una fase de subproducto que contiene agua y sales de AGL formada a partir de la reacción ácido-base, así como cualquier líquido iónico básico residual (en lo sucesivo "corriente de subproducto ") de o cerca de la parte inferior de la misma. Preferentemente, la columna de reacción a contracorriente tiene una región de sumidero para recoger la corriente de subproducto. Preferentemente, la corriente de suministro de aceite glicéridico se introduce en la columna de reacción a contracorriente inmediatamente por encima de la región de sumidero. Puede emplearse más de una columna de reacción a contracorriente, por ejemplo, de 2 a 6, preferentemente de 2 a 3 columnas dispuestas en serie. Preferentemente, la columna de reacción a contracorriente se rellena con un material de relleno estructurado, por ejemplo, anillos de Raschig de vidrio, con lo que se incrementa la trayectoria de flujo para el aceite y el líquido iónico básico a través de la columna. Alternativamente, la columna de reacción a contracorriente puede contener una pluralidad de bandejas.

[0077] Las etapas (i) y (ii) pueden realizarse también conjuntamente en un separador centrífugo de contacto, por ejemplo, un separador centrífugo de contacto tal como se describe en los documentos US 4.959.158, US 5.571.070, US 5.591.340, US 5.762.800, WO 99/12650 y WO 00/29120. Los separadores centrífugos de contacto adecuados incluyen los suministrados por Costner Industries Nevada, Inc. El aceite glicéridico que contiene AGL y el líquido iónico básico pueden introducirse en una zona de mezclado anular del separador centrífugo de contacto. Preferentemente, el aceite glicéridico que contiene AGL y el líquido iónico básico se introducen como corrientes de suministro separadas en la zona de mezclado anular. El aceite glicéridico y el líquido iónico básico se mezclan rápidamente en la zona de mezclado anular de manera que al menos una porción de los AGL se hace reaccionar con el líquido iónico básico. La mezcla resultante se hace pasar a continuación a una zona de separación en la que se aplica una fuerza centrífuga a la mezcla para producir una separación limpia de una fase oleosa y una fase de subproducto acuosa.

[0078] Preferentemente, se usa en serie una pluralidad de separadores centrífugos de contacto, preferentemente, de 2 a 6, por ejemplo, de 2 a 3. Preferentemente, la corriente de suministro de aceite glicéridico se introduce en el primer separador centrífugo de contacto en la serie mientras que la corriente de suministro de líquido iónico básico se introduce en el último separador centrífugo de contacto en la serie de manera que se hace pasar aceite glicéridico de contenido de AGL decreciente progresivamente desde el primero al último separador centrífugo de contacto en la serie mientras que se hace pasar una corriente de líquido iónico básico de contenido de agua y sal de AGL progresivamente creciente desde el último al primer separador centrífugo de contacto en la serie. Así, la fase de líquido iónico básico/subproducto se elimina del primer separador centrífugo de contacto y la fase de aceite glicéridico tratado que tiene un contenido reducido de AGL se elimina del último separador centrífugo de contacto en la serie.

[0079] La fase de aceite glicéridico tratado que tiene contenido reducido de AGL (corriente de aceite de producto) que se obtiene de la etapa (ii) puede usarse directamente o puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, por destilación fraccionada. Si fuera necesario, cualquier residual líquido iónico básico sin soporte que esté presente en el aceite glicéridico tratado puede recuperarse haciendo pasar la corriente de aceite de producto a través de una columna de sílice de manera que el líquido iónico básico residual es adsorbido en la columna de sílice. A continuación, el líquido iónico básico adsorbido puede eliminarse por lavado de la columna de sílice usando un disolvente para el líquido iónico básico y el líquido iónico básico puede recuperarse expulsando el disolvente a presión reducida.

[0080] Para los líquidos iónicos básicos con soporte, la puesta en contacto de la etapa (i) y la etapa de separación (ii) puede realizarse también conjuntamente haciendo pasar el aceite a través de una columna rellena con un líquido iónico básico con soporte (es decir, una disposición de lecho relleno). Así, el aceite glicéridico que contiene AGL puede hacerse pasar a través de una columna que contiene el líquido iónico básico con soporte. El AGL reaccionará con el líquido iónico básico y el aceite glicéridico tratado que tiene un contenido reducido de AGL se eliminará de la columna. Además, o alternativamente, puede usarse una disposición de lecho fijo que tiene una pluralidad de placas y/o bandejas.

[0081] El procedimiento de la presente invención puede comprender adicionalmente la etapa de regeneración de un líquido iónico básico a partir de la sal de neutralización del AGL obtenida de la reacción ácido-base para fines de reciclado.

[0082] El procedimiento de regeneración comprende preferentemente:

- (a) puesta en contacto de la sal del AGL con un ácido que tiene un pKa menor que el AGL a partir del cual se formó la sal del AGL; y
- (b) obtención de un producto de tipo sal formado en la etapa (a) que no comprende la base conjugada del AGL como

anión.

[0083] El procedimiento de regeneración puede comprender además la etapa de:

- 5 (c) realización de una etapa de intercambio de aniones en el producto de tipo sal para obtener un líquido iónico básico que comprende el anión básico deseado.

[0084] En una realización, el procedimiento de regeneración comprende las etapas de:

- 10 (a) puesta en contacto de la sal del AGL con un ácido que tiene un pKa menor que el AGL a partir del cual se formó la sal del AGL;
 (b) obtención de un producto de tipo sal formado en la etapa (a) que no comprende la base conjugada del AGL como anión; y
 (c) realización de una etapa de intercambio de aniones en el producto de tipo sal para obtener un líquido iónico
 15 básico que comprende el anión básico deseado.

[0085] Preferentemente, el pKa del ácido es inferior a 4,25.

- [0086]** Los ácidos adecuados para su uso en el procedimiento de regeneración son aquellos que cumplen los
 20 requisitos de pKa anteriores. Los ácidos incluyen así ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Los ácidos incluyen también ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido carbónico.

[0087] Se observará que el procedimiento anterior es adecuado para líquidos iónicos con soporte y sin soporte.

25

[0088] En una realización preferida, el procedimiento de regeneración comprende la formación de un líquido iónico básico que es bicarbonato de colina a partir de una sal de colina de un ácido graso libre; que comprende las etapas de:

- 30 (a) puesta en contacto de la sal de colina de un ácido graso libre con ácido carbónico; y
 (b) obtención de bicarbonato de colina a partir de la mezcla de reacción.

[0089] Preferentemente, la etapa (a) se realiza mediante la puesta en contacto de una solución acuosa que comprende la sal de colina de un ácido graso libre con CO₂ (por ejemplo, haciendo burbujear CO₂ a través de la
 35 solución acuosa). Preferentemente, la sal de colina de un ácido graso libre es estearato de colina.

[0090] Preferentemente, la etapa (b) se realiza mediante la puesta en contacto de la mezcla de la etapa (a) con un disolvente que es miscible con bicarbonato de colina y la separación entre el disolvente y el bicarbonato de colina.

40

[0091] En una realización alternativa, el procedimiento de regeneración comprende la formación de un líquido iónico básico que es hidróxido de colina a partir de una sal de colina de un ácido graso libre que comprende las etapas de:

- 45 (a) realización de una hidrogenación de la sal de colina de un ácido graso libre en presencia de un catalizador adecuado; y
 (b) separación del hidróxido de colina formado en la etapa de hidrogenación (a).

[0092] En esta realización, la etapa (a) se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente de metanol. Cuando se usa metanol como disolvente, se forma el éster de metilo de ácido graso (EMAG) como un subproducto de la etapa (a). Esto puede ventajoso ya que el EMAG es un componente de biodiésel conocido y representa así una posible fuente de ingresos derivada de la regeneración del líquido iónico básico para reciclado.

[0093] Preferentemente, la etapa de hidrogenación (a) se realiza en presencia de un catalizador Pt/TiO₂.
 55 Preferentemente, la sal de colina de un ácido graso libre es estearato de colina y la hidrogenación se realiza en presencia de metanol de manera que se forma estearato de metilo como subproducto.

[0094] De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse un aceite glicerídico tratado en el que se ha eliminado sustancialmente todo el contenido de ácido graso libre. Por "sustancialmente todo" se entiende que el aceite glicerídico tiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres, preferentemente menos del 1,5 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso y con la máxima preferencia aceite glicerídico que tiene menos del 0,5 % en peso de ácidos grasos libres.
 60

[0095] En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un aceite glicerídico tratado de calidad alimentaria, preferentemente un aceite de palma tratado de calidad alimentaria, a partir

de un aceite glicerídico que contiene ácidos grasos libres que comprende la eliminación de ácidos grasos libres del aceite glicerídico por el procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria. Por "calidad alimentaria " se entiende un aceite glicerídico tratado que contiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres, preferentemente menos del 1,5 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso, y con la máxima preferencia un aceite glicerídico tratado que contiene menos del 0,5 % en peso de ácidos grasos libres.

[0096] En un aspecto adicional, la presente invención también proporciona un procedimiento para mejorar la estabilidad en almacenamiento de un aceite glicerídico tratado, preferentemente un aceite de palma tratado, que comprende la adición a un aceite glicerídico tratado, que contiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres, preferentemente menos del 1,5 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso, y con la máxima preferencia que contiene menos del 0,5 % en peso de ácidos grasos libres, un líquido iónico básico que tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato y un catión seleccionado entre:

15 $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 - C_4 , alcóxialcoxi C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_6 , -OH, -SH, -CO₂(alquilo C_1 - C_6), -OC(O)(alquilo C_1 - C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquileo -(CH₂)_q- en la que q es de 3 a 6.

[0097] Preferentemente, el anión básico se selecciona entre serinato, lisinato, prolinato, taurinato y treoninato, más preferentemente entre lisinato, prolinato y serinato. Con la máxima preferencia, el anión básico se selecciona entre lisinato.

[0098] Preferentemente, el catión se selecciona entre:

30 $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

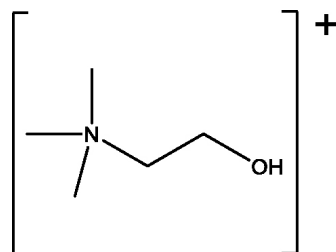
en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_8 , que incluye alquilo C_1 , C_2 , C_4 y C_6 , en el que uno o más de R^a , R^b , R^c o R^d pueden estar opcionalmente sustituidos por de uno a tres grupos tal como se describe anteriormente.

35 **[0099]** Más preferentemente, el catión se selecciona entre:

$[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_4 , que incluye alquilo C_1 , C_2 y C_4 , en el que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido por un solo grupo -OH.

[0100] Con la máxima preferencia, el catión es colina:



45 **[0101]** En el contexto de la presente invención, "mejorar la estabilidad en almacenamiento" quiere decir que se prolonga el tiempo durante el cual se reponen los niveles de AGL hasta el punto de que el aceite ya no se considera de calidad alimentaria, es decir, de que el contenido de AGL es superior al 2 % en peso.

50 **[0102]** En el aspecto adicional anterior de la invención, el componente de líquido iónico básico actúa como un neutralizador de ácidos que neutraliza con el tiempo los AGL formados en un aceite glicerídico, preferentemente en aceite de palma, por ejemplo, como consecuencia de su inestabilidad oxidativa e hidrolítica. Así, de acuerdo con el aspecto adicional anterior de la invención, el líquido iónico básico puede añadirse al aceite glicerídico tratado, preferentemente aceite de palma tratado, que está destinado a almacenarse temporalmente, o que está en tránsito y expuesto por tanto a condiciones tales como calor que normalmente agravaría la degradación del aceite y conduciría a una mayor formación de AGL. El componente de líquido iónico básico y/o cualquier sal de neutralización puede separarse del aceite glicerídico tratado antes de su uso pretendido. Alternativamente, debido a la baja toxicidad y a

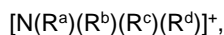
la posibilidad de mejorar el valor nutricional del aceite glicerídico, el aceite glicerídico puede usarse sin ninguna separación del líquido iónico básico o ningún componente de neutralización.

[0103] Preferentemente, el líquido iónico básico es inmiscible con el aceite glicerídico. Por inmiscible con el aceite se entiende que el líquido iónico básico es soluble en el aceite a una concentración inferior a 50 ppm, preferentemente inferior a 30 ppm, más preferentemente inferior a 20 ppm, con la máxima preferencia, inferior a 10 ppm, por ejemplo, inferior a 5 ppm. Así, la solubilidad del líquido iónico básico puede adaptarse de manera que el líquido iónico básico sea inmiscible con el aceite. Si el líquido iónico básico es inmiscible con el aceite entonces cualquier separación subsiguiente a partir del aceite puede ser más fácil. Pueden emplearse técnicas de separación de fases simples usando, por ejemplo, un decantador, un hidrociclón, un separador coalescente electrostático, una centrífuga o una prensa de filtro de membrana, tal como se describe anteriormente en la presente memoria.

[0104] En una realización preferida en particular, el procedimiento de mejora de la estabilidad en almacenamiento del aceite comprende la adición de lisinato de colina al aceite glicerídico tratado, preferentemente aceite de palma. El lisinato de colina es especialmente ventajoso en este aspecto de la invención porque es inmiscible con muchos aceites, lo que incluye el aceite de palma.

[0105] En una realización preferida adicional del aspecto adicional de la invención anterior, el procedimiento de mejora de la estabilidad en almacenamiento del aceite glicerídico tratado, preferentemente aceite de palma tratado, comprende además la adición de una resina de intercambio de aniones básicos, además del líquido iónico básico. La resina de intercambio de aniones básicos es capaz de absorber los AGL formados en el aceite glicerídico para ayudar a mantener su contenido bajo durante los periodos de almacenamiento. La resina de intercambio de aniones básicos incluye AMBERLITE (marca comercial) IRA96, que es un copolímero de estireno-divinilbenceno en la forma iónica de base libre, disponible en Rohm and Haas.

[0106] En un aspecto adicional más de la invención, se proporciona una composición de aceite de triglicéridos, preferentemente una composición de aceite de palma, que comprende aceite glicerídico tratado, que contiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres, preferentemente menos del 1,5 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso, y con la máxima preferencia un aceite glicerídico tratado que contiene menos del 0,5 % en peso de ácidos grasos libres y un líquido iónico básico que tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato y un catión seleccionado entre:



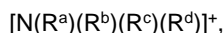
en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 - C_4 , alcoxi-alcoxi C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_6 , -OH, -SH, $-CO_2$ (alquilo C_1 - C_6), $-OC(O)$ (alquilo C_1 - C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquilenos $-(CH_2)_q-$ en la que q es de 3 a 6.

[0107] En una realización preferida del aspecto adicional de la invención anterior, el anión básico se selecciona entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato.

[0108] En una realización más preferida del aspecto adicional de la invención anterior, el anión básico se selecciona entre serinato, lisinato, prolinato, taurinato y treoninato. En una realización más preferida adicional del aspecto adicional de la invención anterior el anión básico se selecciona entre lisinato, prolinato y serinato.

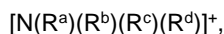
[0109] En la realización más preferida del aspecto adicional de la invención anterior el anión básico es lisinato.

[0110] Preferentemente, el catión se selecciona entre:



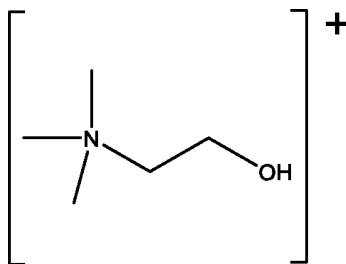
en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_8 , que incluye alquilo C_1 , C_2 , C_4 y C_6 , en el que uno o más de R^a , R^b , R^c o R^d pueden estar opcionalmente sustituidos por de uno a tres grupos tal como se describe anteriormente.

[0111] Más preferentemente, el catión se selecciona entre:



en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_4 , que incluye alquilo C_1 , C_2 y C_4 , en el que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido por un solo grupo -OH.

[0112] Con la máxima preferencia, el catión es colina:



5

[0113] En una realización preferida en particular del aspecto adicional de la invención anterior, la composición de aceite de triglicéridos comprende lisinato de colina. El lisinato de colina es especialmente ventajoso en este aspecto de la presente invención porque es inmiscible con muchos aceites, lo que incluye el aceite de palma.

10 **[0114]** En una realización del aspecto adicional de la invención anterior, la composición de aceite de triglicéridos comprende entre el 0,1 y el 25 % en peso líquido iónico básico, preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en peso líquido iónico básico, más preferentemente entre el 0,1 y el 3 % en peso líquido iónico básico, con la máxima preferencia la composición comprende entre el 0,1 y el 2 % en peso líquido iónico básico, por ejemplo, el 1 % en peso.

15

[0115] En una realización preferida adicional del aspecto adicional de la invención anterior, la composición de aceite de triglicéridos comprende además una resina de intercambio de aniones básicos, además del líquido iónico básico. La resina de intercambio de aniones básicos adecuada incluye AMBERLITE (marca comercial) IRA96, que es un copolímero de estireno-divinilbenceno en la forma iónica de base libre, disponible en Rohm and Haas.

20

[0116] Se observará que en los aspectos adicionales anteriores de la invención el líquido iónico básico puede usarse en formas con soporte o sin soporte, como en los demás aspectos de la invención.

25 **[0117]** La presente invención también proporciona el uso de un líquido iónico básico tal como se describe anteriormente en la presente memoria para eliminar ácidos grasos libres de aceites glicéricos, preferentemente de un aceite de palma, que contiene ácidos grasos libres.

30 **[0118]** La presente invención también proporciona el uso de un líquido iónico básico tal como se describe anteriormente en la presente memoria como un neutralizador de ácidos en una composición de aceite de triglicéridos, preferentemente una composición de aceite de palma.

35 **[0119]** La presente invención también proporciona el uso de un líquido iónico básico tal como se describe anteriormente en la presente memoria para mejorar la estabilidad en almacenamiento de aceites glicéricos tratados, preferentemente aceite de palma tratado.

[0120] Las realizaciones de la invención descritas anteriormente en la presente memoria pueden combinarse con cualquier otra realización compatible para formar realizaciones adicionales de la invención.

40 **[0121]** A continuación, se describirá la presente invención por medio de los siguientes ejemplos y con referencia a las figuras siguientes:

FIGURA 1: Representación gráfica de la viscosidad de aceite de palma en bruto y tratado según el procedimiento de la invención a diversas temperaturas.

45 FIGURA 2: Representación gráfica de la degradación térmica de diferentes muestras de aceite de palma almacenadas a 60 °C: aceite de palma tratado ("PO"), aceite de palma tratado saturado con agua ("POH₂O"), aceite de palma tratado que contiene AMBERLITE (marca comercial) IRA96 ("IRA96"), aceite de palma tratado que contiene tamices moleculares ("POMO") y palma tratada que contiene lisinato de colina ("POCHOLL").

50 FIGURA 3: Representación gráfica de la degradación térmica de diferentes muestras de aceite de palma almacenadas a 90 °C: aceite de palma tratado ("PO"), aceite de palma tratado saturado con agua ("POH₂O"), aceite de palma tratado que contiene AMBERLITE (marca comercial) IRA96 ("IRA96"), aceite de palma tratado que contiene tamices moleculares ("POMO") y palma tratada que contiene lisinato de colina ("POCHOLL").

55 **EJEMPLOS**

Determinación del contenido de AGL en aceite de palma.

[0122] En un vaso de precipitado que contenía 60 ml de alcohol isopropílico se añadieron 0,5 mL de fenoltaleína. Esta mezcla se calentó hasta ebullición y se añadió hidróxido de potasio 0,02 M en alcohol isopropílico hasta que un color rosa tenue persistió durante aproximadamente 10 s.

[0123] En un vial de vidrio se añadieron 0,200 g de aceite de palma que posteriormente se disolvió en 50 ml de la solución de alcohol isopropílico caliente anterior. La solución resultante se tituló mientras se agitaba con solución 0,02 M de hidróxido de potasio usando una bureta de 25 ml graduada en 0,1 ml hasta el criterio de valoración del indicador de fenoltaleína, es decir, hasta que el color rosa persistió durante al menos 30 s.

[0124] Posteriormente se calculó el contenido de AGL usando la fórmula:

$$28,4 \times M \times V / m$$

15 en la que:

V es el volumen (ml) de solución de hidróxido de potasio usado;

M es la molaridad de la solución de hidróxido de potasio; y

20 m es la masa (g) de la muestra de aceite de palma.

Eliminación de AGL de un aceite de palma usando el líquido iónico básico

Ejemplo 1

25 **[0125]** Después del procedimiento de titulación descrito anteriormente, se encontró que el aceite de palma obtenido de un proveedor ajeno contenía el 1,584 % en peso de AGL. El aceite de palma se dopó posteriormente con ácido esteárico para proporcionar un contenido de AGL del 7,74 % en peso. Se calentó una muestra de 40 g a 40 °C y a continuación se añadió a 2,250 g de una solución acuosa de bicarbonato de colina (80 % p/p) obtenida de Aldrich. Se agitó rápidamente la mezcla durante 5 minutos después de lo cual había cesado la evolución de CO₂. A continuación, se centrifugó la mezcla a 2.500 rpm durante 10 minutos.

30 **[0126]** Se extrajo la fase oleosa superior, se tituló y se encontró que contenía el 0,251 % en peso de AGL y el 0,012 % en peso de agua. Se encontró que la fase acuosa inferior contenía estearato de colina. La RMN ¹H no mostró evidencias de estearato de colina en la fase oleosa superior.

40 **[0127]** Se determinaron las viscosidades del aceite de palma en bruto dopado con ácido esteárico y el aceite de palma tratado obtenido a varias temperaturas. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 1, e indican que la viscosidad del aceite de palma tratado está reducida significativamente a menor temperatura en comparación con el aceite de palma en bruto después de la eliminación de AGL.

Prueba de estabilidad del aceite de palma

Ejemplo 2

45 **[0128]** Se tomaron muestras del aceite de palma tratado que tenía un contenido reducido de AGL del Ejemplo 1 y se almacenaron a diferentes temperaturas (60 °C y 90 °C) en un horno con control termostático. Se recogieron los datos periódicamente durante un periodo de 30 días. Se sometió a ensayo la estabilidad a largo plazo del aceite de palma tratado en solitario y en presencia de ciertos aditivos tal como se indica a continuación:

- 50
1. Sin aditivos
 2. Agua
 3. Polímero de base libre amberlite
 4. Tamices moleculares (neutralizador de agua)
 - 55 5. Lisinato de colina (líquido iónico básico y neutralizador de ácidos)

[0129] La muestra 2 anterior corresponde a una composición de aceite de palma que está saturada con agua al 0,174 % p/p. Todos los aditivos de las muestras 3 a 5 anteriores se añadieron a una tasa del 4 % en peso basándose en el aceite de palma.

60 **[0130]** A continuación, las Tablas 1 y 2 muestran el contenido de AGL (% en peso) de aceite de palma para las muestras 1 a 5 mantenidas a temperaturas de 60 °C y 90 °C respectivamente para diferentes intervalos de tiempo.

65

Tabla 1: Muestras almacenadas a 60 °C

Nº muestra	0 días	2 días	5 días	12 días	30 días
1	0,124	0,404	0,896	1,12	1,560
2	0,124	0,453	0,969	1,075	1,860
3	0,124	0,505	0,679	0,701	0,742
4	0,124	0,284	0,395	0,814	
5	0,124	0,190	0,485	0,506	0,545

Tabla 2: Muestras almacenadas a 90 °C

Nº muestra	0 días	2 días	5 días	12 días	30 días
1	0,124	0,672	0,868	1,117	2,080
2	0,124	0,774	1,087	2,626	4,516
3	0,124	0,331	0,465	0,520	0,554
4	0,124	0,401	0,994	1,521	
5	0,124	0,351	0,313	0,390	0,413

- 5 **[0131]** Los resultados anteriores muestran que se produce una degradación térmica significativa del aceite de palma a 60 °C y a 90 °C para las muestras 1 y 2, que no contienen aditivo o están saturadas con agua respectivamente, tal como muestra la formación de AGL con el tiempo. La combinación de agua en el aceite de palma (muestra 2) y la más alta temperatura (90 °C) producen una degradación del aceite significativamente mayor, de manera que el contenido de AGL alcanza el 4,516 % en peso.
- 10 **[0132]** En cambio, la muestra 5 que contiene líquido iónico básico según la presente invención (lisinato de colina) suprime la degradación de aceite neutralizando los AGL de manera que el contenido de AGL se mantiene muy por debajo del 1 % en peso. El contenido de AGL en la muestra 5 después de 30 días a 60 °C es del 0,545 % en peso mientras que es sólo del 0,413 % en peso después de 30 días a 90 °C. Esto se mejora con la presencia de
- 15 sólo tamices moleculares de neutralización de agua (muestra 3), en particular en el almacenamiento a 90 °C en el que el contenido de AGL aumentó al 1,5 % en peso después de 12 días.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar ácidos grasos libres de un aceite glicérico que contiene ácidos grasos libres que comprende las etapas de:

5 (i) puesta en contacto del aceite glicérico que contiene ácidos grasos libres con un líquido iónico básico; en el que el líquido iónico básico tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión seleccionado entre:

10 $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3-C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no
15 sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1-C_4 , alcóxialcoxi C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 , $-OH$, $-SH$, $-CO_2$ (alquilo C_1-C_6) y $-OC(O)$ (alquilo C_1-C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquileo $-(CH_2)_q-$ en la que q es de 3 a 6; y

(ii) obtención de un aceite glicérico tratado que tiene un contenido reducido de ácido graso libre en comparación con el suministro de aceite glicérico de la etapa (i).

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además, la separación de una o más sales de neutralización de ácidos grasos libres formados en la etapa (i) y/o cualquier líquido iónico básico residual del aceite glicérico tratado.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el anión básico se selecciona entre alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, hidróxido y alcóxido.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el anión básico se selecciona entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; preferentemente en el que el anión
30 básico se selecciona entre serinato, lisinato, prolinato, taurinato y treoninato; más preferentemente en el que el anión básico se selecciona entre lisinato, prolinato y serinato; y con la máxima preferencia en el que el anión básico es lisinato.

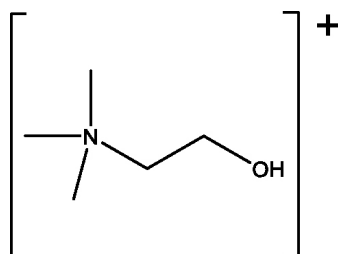
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catión se selecciona
35 entre:

$[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_8 , que incluye alquilo C_1 ,
40 C_2 , C_4 y C_6 , en el que uno o más de R^a , R^b , R^c o R^d pueden estar opcionalmente sustituidos por de uno a tres grupos tal como se define en la reivindicación 1; preferentemente en el que el catión se selecciona entre:

$[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

45 en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_4 , que incluye alquilo C_1 , C_2 y C_4 , en el que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido por un solo grupo $-OH$; con la máxima preferencia en el que el catión es colina:

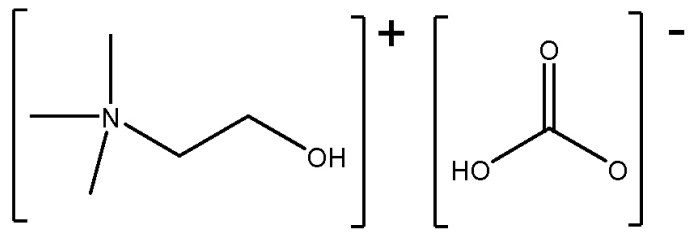


50 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el líquido iónico básico es inmisible en el aceite glicérico y/o soluble en agua.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el líquido iónico básico
55 tiene un punto de fusión inferior a 150 °C.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el líquido iónico básico es bicarbonato de

colina:



5 o lisinato de colina.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el líquido iónico básico está presente en un soporte; preferentemente en el que el soporte se selecciona entre sílice, alúmina, alúmina-sílice, carbón, carbón activado o una zeolita; más preferentemente en el que el soporte es sílice.

10

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el líquido iónico básico es adsorbido en el soporte en una relación en masa líquido iónico:soporte de 10:1 a 1:10; preferentemente en el que el líquido iónico básico es adsorbido en el soporte en una relación en masa líquido iónico básico:soporte de 1:2 a 2:1.

15 11.

Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (i) se efectúa a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 50 °C.

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, además, la regeneración del líquido iónico básico a partir de una o más sales de neutralización de un ácido graso libre formado en la etapa (i) y aislado a partir del aceite glicerídico tratado, por medio de un procedimiento de regeneración; preferentemente en el que la regeneración comprende las etapas de:

20

(a) puesta en contacto de la sal del AGL con un ácido que tiene un pKa menor que el AGL a partir del cual se formó la sal del AGL;

25 (b) obtención de un producto de tipo sal formado en la etapa (a) que no comprende la base conjugada del AGL como anión; y

(c) realización de una etapa de intercambio de aniones en el producto de sal para obtener un líquido iónico básico que comprende el anión básico deseado.

30 13.

Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el catión es colina y el procedimiento comprende, además, la formación de bicarbonato de colina a partir de una o más sales de neutralización de un ácido graso libre, formadas en la etapa (i) y aisladas a partir del aceite glicerídico tratado, en un procedimiento de regeneración, comprendiendo la regeneración las etapas de:

35 (a) puesta en contacto de la sal de colina de un ácido graso libre, tal como estearato de colina, con ácido carbónico; y

(b) obtención de bicarbonato de colina a partir de la mezcla de reacción; o formación de hidróxido de colina a partir de una o más sales de neutralización de un ácido graso libre, formadas en la etapa (i) y aisladas a partir del aceite glicerídico tratado, por medio de un procedimiento de regeneración,

40 comprendiendo la regeneración las etapas de:

(a) realización de una hidrogenación de la sal de colina de un ácido graso libre, tal como estearato de colina, en presencia de un catalizador adecuado;

(b) separación del hidróxido de colina formado en la etapa de hidrogenación (a).

45

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el aceite glicerídico de la etapa (i) del procedimiento es un aceite vegetal; preferentemente en el que el aceite vegetal se selecciona entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos; más preferentemente en el que el aceite vegetal es aceite de palma, tal como aceite de palma en bruto.

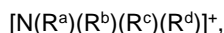
50

15. Un aceite glicerídico tratado obtenido por el procedimiento según la reivindicación 5, en el que el catión es colina, que comprende entre el 0,1 y el 25 % en peso de una sal de neutralización a base de colina o un aceite glicerídico tratado obtenido por el procedimiento según la reivindicación 4, que comprende entre el 0,1 y el 25 % en peso de un anión seleccionado entre serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato.

55

16. Un aceite glicerídico tratado según la reivindicación 15, en el que el aceite glicerídico tratado es un aceite vegetal tratado; preferentemente en el que el aceite vegetal tratado se selecciona entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos; 5 más preferentemente en el que el aceite vegetal tratado es un aceite de palma tratado.

17. Un procedimiento para mejorar la estabilidad en almacenamiento de un aceite glicerídico tratado que comprende la adición a un aceite glicerídico tratado que contiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres (AGL), de un líquido iónico básico que tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, 10 hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión seleccionado entre:



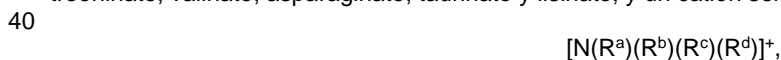
15 en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 - C_4 , alcoxialcoxi C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_6 , -OH, -SH, $-CO_2$ (alquilo C_1 - C_6), $-OC(O)$ (alquilo C_1 - C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquilenos $-(CH_2)_q-$ en la que q es de 3 a 6.

20 18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el aceite glicerídico tratado contiene menos del 0,5 % en peso de AGL; en el que el anión básico es tal como se define en las reivindicaciones 3 o 4; en el que el catión es tal como se define en la reivindicación 5; y/o en el que el líquido iónico básico es lisinato de colina.

25 19. Un procedimiento según la reivindicación 17 o 18 que comprende, además, la adición de una resina de intercambio de aniones básicos al aceite glicerídico tratado; preferentemente en el que la resina de intercambio de aniones básicos comprende un copolímero de estireno-divinilbenceno.

30 20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que el aceite glicerídico tratado es un aceite vegetal tratado; preferentemente en el que el aceite vegetal tratado se selecciona entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos; más preferentemente en el que el aceite vegetal tratado es un aceite de palma tratado.

35 21. Una composición de aceite glicerídico que comprende aceite glicerídico tratado que contiene menos del 2 % en peso de ácidos grasos libres (AGL), preferentemente menos del 0,5 % en peso de AGL, y un líquido iónico básico, preferentemente en una cantidad de entre el 0,1 y el 25 % en peso, que tiene un anión básico seleccionado entre hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión seleccionado entre:



45 en el que: R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 , en el que dichos grupos alquilo o cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por de uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 - C_4 , alcoxialcoxi C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_6 , -OH, -SH, $-CO_2$ (alquilo C_1 - C_6), $-OC(O)$ (alquilo C_1 - C_6), o dos cualesquiera de R^a , R^b , R^c y R^d se combinan para formar una cadena de alquilenos $-(CH_2)_q-$ en la que q es de 3 a 6.

50 22. Una composición según la reivindicación 21, en la que el anión básico es tal como se define en las reivindicaciones 3 o 4; en la que el catión es tal como se define en la reivindicación 5; y/o en la que el líquido iónico básico es lisinato de colina.

55 23. Una composición según las reivindicaciones 21 o 22 que comprende, además, una resina de intercambio de aniones básicos; preferentemente en la que la resina de intercambio de aniones básicos comprende un copolímero de estireno-divinilbenceno.

60 24. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en la que el aceite glicerídico tratado se selecciona entre un aceite vegetal tratado, preferentemente en la que el aceite vegetal tratado se selecciona entre aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos, más preferentemente en la que el aceite vegetal tratado es un aceite de palma tratado.

FIG. 1:

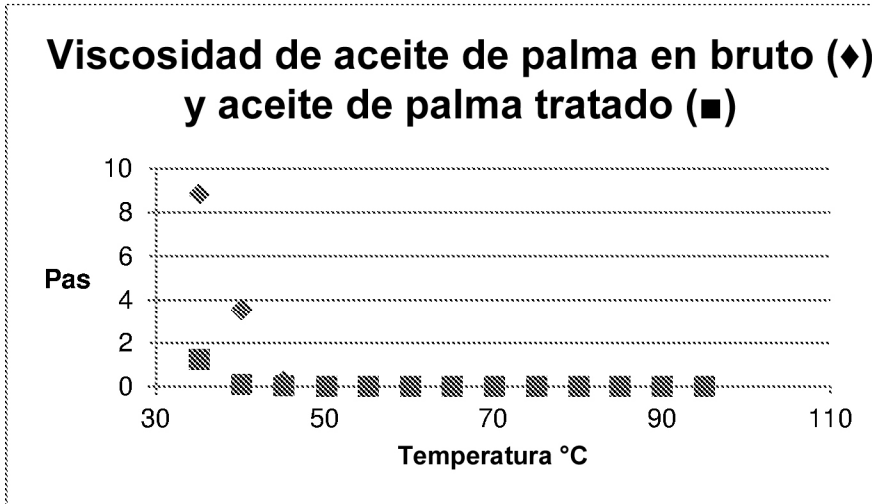


FIG. 2:

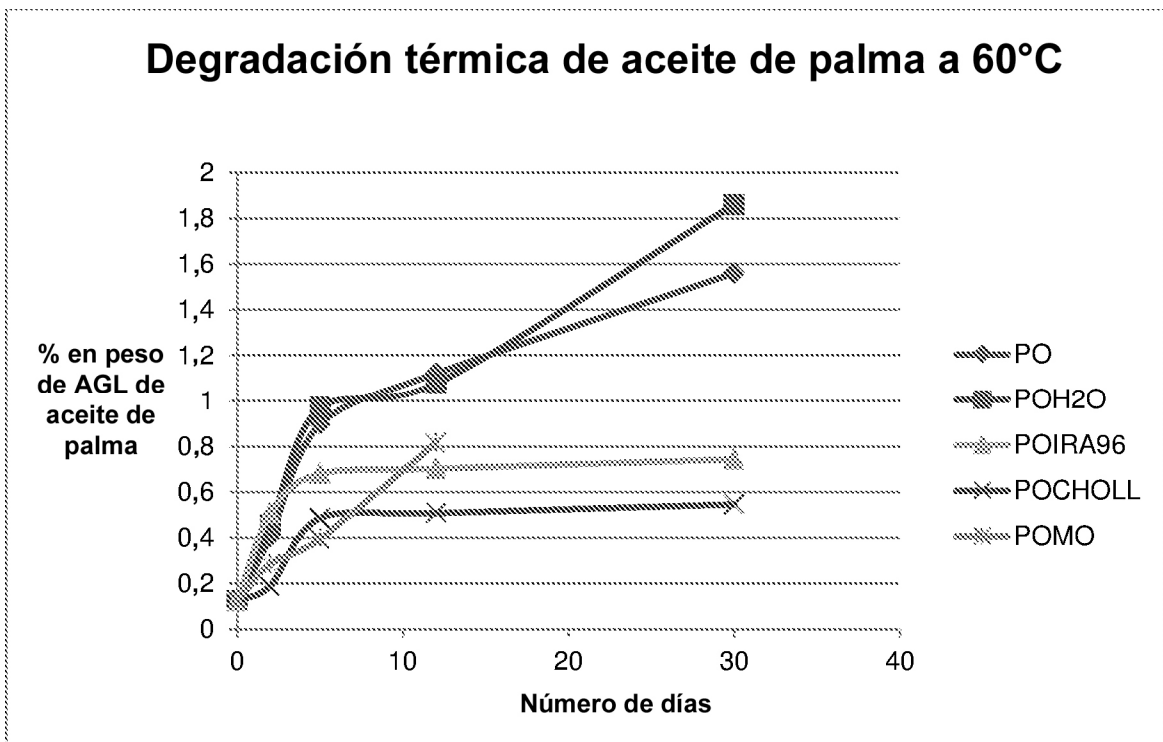


FIG. 3:

