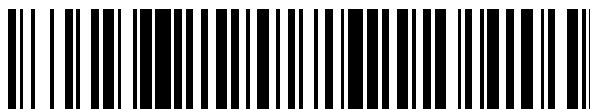


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 056**

51 Int. Cl.:

C11B 3/00 (2006.01)

C11B 3/04 (2006.01)

C11B 3/10 (2006.01)

C11B 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/EP2016/061964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16189114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16727382 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3303530**

54 Título: **Procedimiento para refinar aceite de glicérido que comprende un tratamiento de sal de amonio cuaternario básica**

30 Prioridad:

27.05.2015 EP 15169311

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

01.10.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FEDOR, GABRIELA;
ATKINS, MARTIN PHILIP;
GOODRICH, PETER;
KLATT HAMER, CHRISTOPHER;
WITTHAUT, DANIEL y
BOES, ULRICH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 726 056 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

Procedimiento para refinar aceite de glicérido que comprende un tratamiento de sal de amonio cuaternario básica

La presente invención se refiere a un procedimiento para refinar aceites de glicéridos, que usa el tratamiento de aceite de glicérido con un líquido que comprende una sal básica de amonio cuaternario como parte del procedimiento de refinado. La presente invención también se refiere al uso del contacto de un aceite de glicérido con una sal básica de amonio cuaternario para impedir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y/o de glicidol al calentar el aceite de glicérido.

Existen una gran cantidad de aceites de glicéridos que se pueden extraer de fuentes naturales para consumo humano o animal, o para otros usos domésticos y comerciales, que incluyen la producción de biodiesel. Dichos aceites de glicéridos incluyen, por ejemplo, aceites vegetales, aceites de origen marino, y grasas y aceites animales. Típicamente, es necesario refinar los aceites de glicéridos antes de su uso, que puede variar dependiendo del aceite en particular y del nivel y la naturaleza de cualquier contaminación asociada que pueda quedar tras la extracción, y también dependiendo, por ejemplo, de las propiedades organolépticas deseadas del aceite refinado.

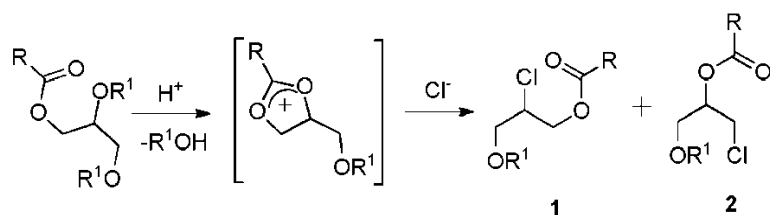
El aceite de palma, por ejemplo, es un aceite vegetal que se obtiene en principio del fruto de las palmeras de aceite, y está compuesto de varios ácidos grasos, que incluyen ácidos palmítico y oleico, que están esterificados con glicerol. El aceite de palma tiene numerosas aplicaciones, y está asociado comúnmente con el uso en el biodiesel así como con la preparación de alimentos o como aditivo para alimentos, y también se usa como aditivo en productos cosméticos y de limpieza. Se sabe que el aceite de palma bruto contiene vitamina E, y también es una de las fuentes vegetales naturales de carotenos más ricos, asociada con las actividades de la pro-vitamina A, por lo cual el aceite de palma también se utiliza como fuente de antioxidantes.

El aceite de palma contiene una gran cantidad de grasas altamente saturadas, tiene una alta estabilidad oxidativa, y tiene un contenido de colesterol naturalmente bajo y, parcialmente debido a su bajo coste, se utiliza cada vez más en la industria alimentaria como sustituto de grasas trans-insaturadas en ciertos productos alimentarios procesados. Sin embargo, al igual que con otros aceites de glicéridos, para hacerlo comestible, el aceite de palma bruto se debe someter a un procedimiento de refinado para eliminar los componentes no deseados. El aceite de palma comprende mono-, di- y tri-glicéridos, carotenos, esteroides, así como ácidos grasos libres (FFA), que no están esterificados con glicerol. Los FFA causan la degradación del aceite y un aumento del enranciamiento, y por lo tanto son uno de los varios componentes que se busca eliminar con el procedimiento de refinado. Otros contaminantes posibles de los aceites de glicéridos, cuya eliminación se ha vuelto críticamente importante, son los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y/o de glicidol (2,3-epoxi-1-propanol).

Se ha descubierto que en el aceite de glicérido se acumulan ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y de glicidol, en particular el aceite refinado que se ha expuesto a altas temperaturas, por ejemplo como resultado del procedimiento de refinado. Al ser consumidos, los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y de glicidol son hidrolizados por las lipasas en el tubo digestivo, liberando cloropropanoles libres y glicidol. Los cloropropanoles abarcan los monocloropropanodiolos 2-cloro-1,3-propanodiol (2-MCPD) y 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD), y los dicloropropanoles 2,3-dicloro-1-propanol (2,3-DCP) y 1,3-dicloro-2-propanol (1,3-DCP).

El cloropropanol más común asociado con el consumo de aceites de glicéridos comestibles refinados es 3-MCPD, que se ha descubierto que muestra efectos carcinogénicos genotóxicos en las pruebas in vitro. Como resultado, el Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) ha establecido una ingesta diaria máxima tolerable (TDI) provisional de 2 µg/kg de peso corporal para 3-MCPD en 2001, que se conservó tras realizar nuevos estudios de revisión en 2006. También se han realizado investigaciones sobre los efectos carcinogénicos potenciales de los otros cloropropanoles libres (Food Chem Toxicol, 2013, agosto; 58: 467-478).

Se piensa que los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles se producen a partir de glicéridos por formación de un ion aciloxonio cíclico, seguido de apertura del anillo con un ion cloruro (Destailats, F.; Craft, B. D.; Sandoz, L.; Nagy, K.; Food Addit. Contam. 2012b, 29, 29-37), como se ilustra a continuación, en el que R es la cadena alquílica de un ácido graso, y R¹ = H o C(O)R; 1 = éster de 2-MCPD; y 2 = éster de 3-MCPD.



Inicialmente se sospechó que el agua utilizada como agente de extracción para la desodorización proporcionaba una fuente de cloruros, que exacerbaba de esa manera la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y ésteres de ácidos grasos de glicidilo. Sin embargo, se demostró que esto no es así (Pudel et al., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, 368-373), y en cambio se ha sugerido que el donante de cloro debe estar presente en el aceite

en una forma soluble en aceite, para permitir la formación de cloropropanoles (Matthäus et al., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, 380-386).

Las fuentes inorgánicas de cloruro que típicamente se encuentran en los aceites de glicéridos incluyen cloruro de hierro[III] (un coagulante en tratamiento de aguas), KCl, o cloruro de amonio (que se usa para mejorar el crecimiento de las plantas), y cloruros de calcio y magnesio. Mientras tanto, los compuestos organoclorados presentes en los aceites de glicéridos brutos se pueden convertir en compuestos clorados reactivos tales como cloruro de hidrógeno, por ejemplo como resultado de la descomposición térmica, que puede reaccionar con acil glicerol como se ilustró anteriormente. Los compuestos organoclorados pueden ser producidos de manera endógena por las plantas durante la maduración (Matthäus, B., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, 59, 1333-1334; Nagy, K.; Sandoz, L.; Craft, B. D.; Destailats, F.; Food Addit. Contam. 2011, 28, 1492-1500; y "Processing Contaminants in Edible Oils-MCPD and Glycidyl Esters", AOCS Press, 2014, Capítulo 1).

La International Life Sciences Institute (ILSI) Europe Report Series, cuyo título es "3-MCPD Esters in Food Products", de John Christian Larsen (octubre 2009) proporciona un resumen de opiniones recientes con respecto a los ésteres de 3-MCPD y su contaminación en grasas y aceites nativos sin refinar, así como en grasas y aceites refinados. Allí se informa de una investigación realizada por Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA, Stuttgart, Alemania), que indicó que se pueden encontrar trazas de ésteres de 3-MCPD en algunas grasas y aceites nativos sin refinar. Mientras tanto, se encontraron cantidades significativas de ésteres de 3-MCPD en casi todas las grasas y aceites refinados.

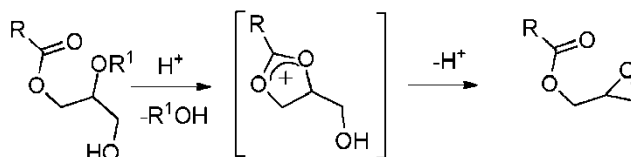
Se identificó a la desodorización como la etapa decisiva en el procedimiento de refinado que lleva a la formación de ésteres de 3-MCPD. Sin embargo, también se descubrió que hay cierta formación como resultado del blanqueamiento, por ejemplo con tierras blanqueantes. Además, también se descubrió que un pretratamiento ácido del aceite bruto, por ejemplo con ácidos clorhídrico o fosfórico, como parte del desgomado, exagera la formación de ésteres de 3-MCPD. El estudio clasificó los aceites y grasas vegetales refinados que se estudiaron como parte del estudio de acuerdo con el nivel de 3-MCPD que se encontró que estaba unido al éster allí, según se muestra a continuación:

- Bajo nivel (0,5-1,5 mg/kg): aceite de colza, soja, coco, girasol;

- Nivel medio (1,5-4 mg/kg): aceite de cártamo, cacahuete, maíz, oliva, algodón, salvado de arroz;

- Alto nivel (>4 mg/kg): grasas hidrogenadas, aceite de palma y fracciones de aceite de palma, grasas sólidas para freír.

Además se da a conocer que también se detectaron ésteres de ácidos grasos de glicidol en aceites de glicéridos refinados. El éster de glicidilo (GE) es otro contaminante conocido que ha sido clasificado por la International Agency for Research on Cancer (IARC) como "probablemente carcinogénico para los seres humanos" (IARC Grupo 2A) y su formación, por ejemplo durante el tratamiento térmico de la grasa vegetal, ha creado problemas sobre seguridad adicionales (IARC, 2000). Se piensa que los ésteres glicidílicos de ácidos grasos derivan del mismo intermediario de aciloxonio del que se forman los ésteres de ácidos grasos con 3-MCPD y 2-MCPD. Aunque 3-MCPD y 2-MCPD se forman por ataque nucleofílico de un ion cloruro sobre el aciloxonio, el éster de glicidilo se forma por un ataque nucleofílico intramolecular de un grupo hidroxilo, como se ilustra a continuación (R es la cadena alquílica de un ácido graso, y $R^1 = H$ o $C(O)R$).



Esto está apoyado por el anterior informe del ILSI, que especifica que, en ausencia de cantidades suficientes de iones cloruro en el aceite bruto, la reacción termina con la formación de ésteres glicidílicos de ácidos grasos. Por el contrario, en las condiciones de análisis llevadas a cabo en la investigación del CVUA anterior, que implica la adición de cloruro de sodio, se informa de que el glicidol reacciona casi cuantitativamente para formar 3-MCPD. Existen fuertes indicaciones de que una cantidad significativa (10 a 60%) del 3-MCPD unido que se midió no deriva de hecho de ésteres de ácidos grasos de glicidol que se forman como resultado del propio análisis.

Se cree que los ésteres glicidílicos de ácidos grasos derivan predominantemente de diglicéridos como un resultado de dicha eliminación de un ácido graso promovida por calor (Destailats, F.; Craft, B. D.; Dubois, M.; Nagy, Food Chem. 2012a, 131, 1391-1398).

Como se mencionó antes, el predominio de los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y de glicidol en aceites de glicéridos aumenta sustancialmente al ser expuestos a altas temperaturas y a otras condiciones del procedimiento asociadas con el refinado. Típicamente, los aceites de glicéridos que contienen fosfolípidos, tales como el aceite de palma bruto, se someten a un desgomado con ácido fosfórico acuoso y/o ácido cítrico acuoso

para eliminar los componentes lipídicos hidratables y no hidratables y otras sustancias indeseadas, antes de eliminar los FFA. Los FFA se eliminan para mejorar las propiedades organolépticas y la estabilidad del aceite. La desacidificación en el procesamiento convencional se realiza por una ruta química (neutralización) por adición de una base fuerte tal como hidróxido de sodio ("refinado químico"), o por medio de una ruta física tal como extracción con vapor ("refinado físico"). El refinado del aceite comestible también incluye típicamente el blanqueamiento (por ejemplo con tierras o arcillas blanqueantes) y la desodorización (que también se puede utilizar para eliminar los FFA) antes de considerar que el aceite de glicérido refinado es apropiado para uso comercial. En la técnica anterior se han propuesto ahora varios métodos para la eliminación de los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y de glicidol, o sus precursores, de los aceites de glicéridos comestibles como parte del procedimiento total de refinado.

El documento WO 2011/009843 describe un procedimiento para eliminar MCPD unido al éster por extracción del aceite vegetal o la grasa con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante la desodorización, en vez de la extracción con vapor. El procedimiento se lleva a cabo a temperaturas por encima de 140°C y por debajo de 270°C, y por lo tanto no ofrece un ahorro significativo de energía con respecto a procedimientos de refinado convencionales de aceites de glicéridos.

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, 387-392 describe un método para la eliminación de ésteres de ácidos grasos de 3-MCPD y ésteres glicídicos de ácidos grasos del aceite de palma usando una zeolita calcinada y un adsorbente sintético de silicato de magnesio. El documento WO 2011/069028 también describe un procedimiento para eliminar ésteres glicídicos de ácidos grasos del aceite vegetal poniéndolos en contacto con un adsorbente, por ejemplo silicato de magnesio, gel de sílice y arcilla blanqueante, antes del refinado con vapor de agua y desodorización del aceite. Algunos problemas con el uso de adsorbentes incluyen el potencial de pérdidas de aceite neutro y la falta de opciones de reciclaje del adsorbente, que puede tener una influencia significativa sobre la viabilidad económica a la hora de preparar aceite de glicérido refinado.

También se sabe, por ejemplo desde el documento US 2.771.480, que las resinas de intercambio iónico se pueden utilizar para eliminar de los aceites de glicéridos FFA, cuerpos coloreados, gomas y materiales con sabor, mediante adsorción de estas impurezas sobre resinas de intercambio de iones. El documento WO 2011/009841 describe el uso de una resina de intercambio iónico, por ejemplo carboximetil celulosa, para unirse selectivamente a especies implicadas con la formación de ésteres de MCPD, o los propios ésteres, durante el procedimiento de desodorización.

Como alternativa, el documento WO 2012/130747 describe un procedimiento para eliminar contaminantes clorados del aceite vegetal bruto por medio de una extracción líquido-líquido con una disolución de disolvente polar, por ejemplo un disolución acidificada de etanol-agua, que no es miscible con el aceite vegetal. La fase de disolvente polar se descarta tras la extracción antes del aceite se someta a un refinado adicional.

Anteriormente se han descrito técnicas de extracción líquido-líquido con disolventes polares como tratamientos del aceite para aceites de glicéridos, por ejemplo para la eliminación de FFA, que operan sobre la base de las diferencias de solubilidad del contaminante y el aceite, realizando la separación por reparto selectivo en una fase de disolvente particular. Meirelles et al., Recent Patents on Engineering 2007, 1, 95-102, da un resumen de dichos enfoques para la desacidificación de aceites vegetales. Generalmente se considera que los métodos de extracción líquido-líquido son ventajosos sobre la base de que se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, no generan productos residuales, y se benefician de las pocas pérdidas del aceite neutro. Sin embargo, Meirelles et al. observan que existen costes de capital significativos asociados con la implementación de un procedimiento de extracción líquido-líquido, y persisten dudas sobre los beneficios totales. Además, los disolventes polares que se utilizan en estas técnicas de extracción líquido-líquido frecuentemente son capaces de eliminar también mono- y di-glicéridos del aceite, además de los FFA, lo que puede no ser deseable.

Sigue existiendo la necesidad de disponer de un procedimiento para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y glicidol en aceite de glicérido, que pueda ser capaz de proporcionar productos de gran valor a la vez que maximice el ahorro de energía para el procedimiento total de refinado.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que las sales básicas de amonio cuaternario que comprenden un anión básico se pueden utilizar de manera ventajosa para impedir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y/o glicidol en aceite de glicérido, tratamiento el cual se puede integrar fácilmente en un procedimiento de refinado de aceite de glicérido.

Además, se ha descubierto que el tratamiento de aceite de glicérido con un líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario elimina al menos parcialmente pigmentos y compuestos olorosos que se eliminan típicamente en una etapa de blanqueamiento separada y una etapa de desodorización a alta temperatura (por ejemplo, 240°C a 270°C), respectivamente, durante los procedimientos de refinado convencionales. También se ha descubierto que el tratamiento con un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario produce el desgomado al menos parcial del aceite de glicérido.

El tratamiento de aceite de glicérido con un líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario también permite el uso de menores temperaturas y/o periodos de tiempo más cortos en la etapa de desodorización de un procedimiento de refinado de aceite de glicérido, y pueden ser necesarios un desgomado y/o blanqueamiento menos

extensos, si es que son necesarios. Esto tiene la ventaja de reducir los requisitos de energía y costes de materiales asociados con el procedimiento de refinado.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para refinar aceites de glicéridos, que comprende las etapas de:

- 5 (i) poner en contacto el aceite de glicérido con un líquido que comprende una sal básica de amonio cuaternario, para formar un aceite de glicérido tratado; en el que la sal de amonio cuaternario comprende un anión básico que se selecciona de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión de amonio cuaternario;
- (ii) separar el aceite de glicérido tratado de una sal que comprende el catión de amonio cuaternario, y
- 10 (iii) someter el aceite de glicérido tratado, tras la etapa de separación, a al menos una etapa de refinado adicional.

La expresión "aceite de glicérido" usada aquí se refiere a un aceite o grasa que comprende triglicéridos como su principal componente. Por ejemplo, el componente de triglicérido puede ser al menos 50 % en peso del aceite de glicérido. El aceite de glicérido también puede incluir mono- y/o di-glicéridos. Preferiblemente, el aceite de glicérido se obtiene al menos parcialmente de una fuente natural (por ejemplo, una planta, un animal o pez/crustáceo), y también es preferiblemente comestible. Los aceites de glicéridos incluyen aceites vegetales, aceites de origen marino y aceites/grasas animales que también incluyen típicamente componentes de fosfolípidos en su forma bruta. Los aceites vegetales incluyen todos los aceites de plantas, frutos secos y semillas. Los ejemplos de aceites vegetales apropiados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen: aceite de acaí, aceite de almendras, 15 aceite de fabuco, aceite de anacardo, aceite de coco, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de semillas de pomelo, aceite de pepitas de uva, aceite de avellanas, aceite de cáñamo, aceite de limón, aceite de macadamia, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de naranjas, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de pecán, aceite de piñones de pino, aceite de pistacho, aceite de semillas de amapola, aceite 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 aquellos seleccionados de: aceite de coco, aceite de maíz, 20 aceite de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol. Muy preferiblemente, el aceite vegetal es aceite de palma.

Los aceites de origen marino apropiados incluyen aceites que se obtienen de los tejidos de pescados azules o de crustáceos (por ejemplo krill), y aceites que se obtienen de algas. Los ejemplos de aceites/grasas animales apropiados incluyen grasa de cerdo (manteca), grasa de pato, grasa de ganso, aceite de cebo, y manteca.

Los FFA que pueden estar presentes en los aceites de glicéridos incluyen FFA monoinsaturados, poliinsaturados y saturados. Los ejemplos de FFA insaturados incluyen: ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido α -linolénico, ácido araquidónico, 35 ácido eicosapentenoico, ácido erúxico y ácido docosahexenoico. Los ejemplos de FFA saturados 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.

Preferiblemente, el aceite de glicérido que se utiliza en la presente invención es un aceite vegetal. Más preferiblemente, el aceite de glicérido es un aceite vegetal seleccionado de: aceite de coco, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol. Muy preferiblemente, el aceite vegetal es aceite de palma.

La expresión "aceite de palma", usada aquí incluye un aceite que se obtiene al menos parcialmente de un árbol del género *Elaeis*, que forma parte de los géneros *Arecaceae*, y que incluyen las especies *Elaeis guineensis* (aceite de palma africana) y *Elaeis oleifera* (aceite de palma americana), o híbridos de los mismos. Por lo tanto, las referencias aquí a aceite de palma también incluyen aceite de palmiste. El aceite de palma que se trata de acuerdo con el procedimiento de la invención puede ser bruto o no (es decir, al menos parcialmente refinado). Como tal, la referencia a aceite de palma también incluye aquí aceite de palma fraccionado, por ejemplo fracciones de estearina de aceite de palma o de oleína de aceite de palma.

El término "bruto" usado aquí en referencia a aceite de glicérido pretende significar un aceite de glicérido que no ha sido sometido a etapas de refinado tras la extracción del aceite. Por ejemplo, el aceite de glicérido bruto no se habrá sometido a desgomado, desacidificación, winterización, blanqueamiento, despigmentación o desodorización. "Refinado" usado aquí en referencia a aceite de glicérido pretende significar un aceite de glicérido que ha sido sometido a una o más etapas de refinado, por ejemplo desgomado, desacidificación, winterización, blanqueamiento, despigmentación y/o desodorización.

"Cloropropanol", citado aquí, corresponde a cloropropanoles que se obtienen del glicerol sustituyendo uno o dos grupos hidroxilo por cloro, y que incluyen: 2-cloro-1,3-propanodiol (2-MCPD), 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD), 2,3-dicloro-1-propanol (2,3-DCP) y 1,3-dicloro-2-propanol (1,3-DCP). Los ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles,

citados aquí, corresponden a los mono- o di-ésteres de cloropropanoles con un ácido graso. Los ésteres de ácidos grasos de glicidol, citados aquí, corresponden a ésteres de glicidol con un ácido graso.

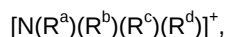
Cuando se hace referencia aquí a una "sal que comprende el catión de amonio cuaternario", en la etapa (ii), se pretende hacer referencia a una sal que deriva de la sal de amonio cuaternario puesta en contacto en la etapa (i), al menos en virtud del catión de amonio cuaternario presente en la sal separada en la etapa (ii). En algunos ejemplos, la sal que comprende el catión de amonio cuaternario también puede comprender un anión de cloruro, como sería de esperar como resultado de la sal de amonio cuaternario original que sufre intercambio aniónico. En otros ejemplos, el aceite de glicérido contiene FFA, y la sal que comprende el catión de amonio cuaternario también comprende un anión de un ácido graso. En ejemplos adicionales, la sal que comprende el catión de amonio cuaternario comprende el mismo anión que la sal de amonio cuaternario puesta en contacto en la etapa (i), en otras palabras, la sal separada en la etapa (ii) es la misma que la sal puesta en contacto en la etapa (i).

La expresión "catión de amonio cuaternario", usada aquí, pretende hacer referencia a un catión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que porta una carga eléctrica positiva, átomo de nitrógeno el cual está enlazado solamente a átomos de carbono. El átomo de nitrógeno puede estar saturado, estando enlazado a cuatro átomos de carbono mediante enlaces sencillos, o puede estar insaturado, estando enlazado a dos átomos de carbono mediante enlaces sencillos, y a un tercer átomo de carbono mediante un enlace doble. Cuando el átomo de nitrógeno es insaturado, puede ser parte de un anillo heteroaromático, tal como un catión de imidazolio. Cuando el átomo de nitrógeno está saturado, puede ser parte de un anillo alicíclico, tal como un catión pirrolidinio o un piperidinio. Preferiblemente, el átomo de nitrógeno está enlazado a cuatro grupos hidrocarbilo de C_1 a C_{12} sustituidos o no sustituidos, que pueden portar sustituyentes adicionales en átomos de carbono que no están enlazados al átomo de nitrógeno que posee una carga eléctrica positiva. La expresión "grupo hidrocarbilo" se refiere a un radical univalente derivado de un hidrocarburo, y puede incluir grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, o arilo.

La sal de amonio cuaternario citada aquí se proporciona en forma de un líquido que comprende la sal. La sal de amonio cuaternario es no volátil, y existe solamente en su forma iónica como parte del líquido. El líquido puede ser una disolución de la sal en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como disolventes acuosos o alcohólicos, por ejemplo agua, metanol o etanol, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente es agua. La sal de amonio cuaternario puede ser un líquido iónico, en cuyo caso el líquido puesto en contacto en la etapa (i) puede consistir esencialmente en el líquido iónico, o puede comprender el líquido iónico y uno o más codisolventes. Los codisolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como codisolventes acuosos o alcohólicos, por ejemplo agua, metanol, etanol, o mezclas de los mismos.

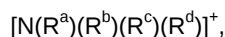
La expresión "líquido iónico", como se usa aquí, se refiere a un líquido que es capaz de ser producido fundiendo una sal, y cuando se produce así, consiste únicamente en iones. Un líquido iónico se puede formar a partir de una sustancia homogénea que comprende una especie de catión y una especie de anión, o puede estar compuesta de más de una especie de catión y/o más de una especie de anión. De este modo, un líquido iónico puede estar compuesto de más de una especie de catión y una especie de anión. Un líquido iónico puede estar compuesto además de una especie de catión, y una o más especies de anión. Todavía adicionalmente, un líquido aniónico puede estar compuesto de más de una especie de catión y más de una especie de anión. La expresión "líquido iónico" incluye compuestos que tienen puntos de fusión elevados así como compuestos que tienen bajos puntos de fusión, por ejemplo a o por debajo de la temperatura ambiente. El líquido iónico tiene preferiblemente un punto de fusión menor que 200°C , más preferiblemente menor que 100°C , y lo más preferible, menor que 30°C .

Preferiblemente, el catión de amonio cuaternario de la sal de amonio cuaternario usada en la etapa (i) de puesta en contacto según la presente invención se selecciona de:



en el que R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan, cada uno independientemente, de alquilo de C_1 a C_8 , en la que uno o más de R^a , R^b , R^c y R^d pueden estar opcionalmente sustituidos en átomos de carbono que no están enlazados al átomo de nitrógeno con uno a tres grupos seleccionados de: alcoxi de C_1 a C_4 , alcoxialcoxi de C_2 a C_8 , cicloalquilo de C_3 a C_6 , $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CO}_2\text{R}^e$, y $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^e$, en el que R^e es alquilo de C_1 a C_6 , por ejemplo con uno a tres grupos $-\text{OH}$.

Más preferiblemente, el catión de amonio cuaternario se selecciona de:



en el que R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan, cada uno independientemente, de alquilo de C_1 a C_4 , incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo, en la que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido cada uno con un único grupo $-\text{OH}$. Los R^a , R^b , R^c o R^d sustituidos son preferiblemente 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-hidroximetiletilo.

Lo más preferible, el catión de amonio cuaternario es colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

La sal de amonio cuaternario usada en la etapa (i) de puesta en contacto del procedimiento de la presente invención también comprende un anión básico, seleccionado de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato.

- 5 En una realización de la presente invención, el anión básico se selecciona de alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, carbonato, hidróxido y alcóxido; preferiblemente, hidrogenocarbonato, alquilcarbonato y carbonato; y más preferiblemente hidrogenocarbonato.

- 10 Cuando el anión básico se selecciona de alcóxido o alquilcarbonato, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, y puede estar sustituido o no sustituido. En una realización preferida, el grupo alquilo está no sustituido. En otra realización preferida, el grupo alquilo está sin ramificar. En una realización más preferida, el grupo alquilo está no sustituido y sin ramificar. El grupo alquilo puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alquilo se puede seleccionar así de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y/o decilo. Se entenderá que también se pueden usar grupos alquilo ramificados, tales como iso-propilo, isobutilo, sec-butilo y/o terc-butilo. Se prefieren especialmente metilo, etilo, propilo y butilo. En una realización más preferida, el grupo alquilo se selecciona de metilo y etilo.

- 15 En una realización de la presente invención, el anión básico se selecciona de serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato, preferiblemente de serinato, lisinato, prolinato, taurinato y treoninato, más preferiblemente de lisinato, prolinato y serinato, y lo más preferible, el anión básico es lisinato.

- 20 Se apreciará que, a fin de que el aceite de glicérido obtenido directamente del procedimiento de la invención sea apto para el consumo, la sal de amonio cuaternario usada para la puesta en contacto del aceite en la etapa (i), así como la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separada en la etapa (ii), deben tener poca o ninguna toxicidad, y/o deben ser fácil y sustancialmente separables del aceite tratado. Una sal de amonio cuaternario que comprende un catión de colina es particularmente adecuada para uso con el procedimiento de la presente invención. La colina es un nutriente esencial soluble en agua agrupado con las vitaminas del complejo B que es un precursor de la acetilcolina, implicada en numerosas funciones fisiológicas. La colina tiene una toxicidad particularmente baja y una excelente biodegradabilidad, haciéndola un ingrediente conocido en la naturaleza que es capaz de formar un catión de amonio cuaternario que es particularmente útil en el procedimiento de la presente invención.

De este modo, en realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la sal de amonio cuaternario se selecciona de bicarbonato de colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH HOCO}^-$; alquilcarbonato de colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH ROCO}^-$, en el que R es un grupo alquilo; o hidróxido de colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH OH}^-$.

- 30 Las sales de amonio cuaternario que comprenden un anión básico, seleccionadas de serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato, también son particularmente adecuadas en el procedimiento de la presente invención debido a la toxicidad particularmente baja de estos derivados de aminoácidos.

En las realizaciones más preferidas de la presente invención, la sal de amonio cuaternario es bicarbonato de colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH HOCO}^-$.

- 35 La sal de amonio cuaternario usada en la etapa (i) de puesta en contacto, así como la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separada en la etapa (ii), tienen preferiblemente baja solubilidad en aceite, y preferiblemente un reparto en una fase no oleosa, tal como una fase acuosa, que facilita su eliminación del aceite tratado. Más preferiblemente, la sal de amonio cuaternario es inmisible con el aceite. Por inmisible con el aceite se quiere decir que un aceite de glicérido saturado con la sal de amonio cuaternario contiene menos de 50 mg/kg, preferiblemente menos de 30 mg/kg, más preferiblemente menos de 20 mg/kg, lo más preferible, menos de 10 mg/kg, por ejemplo menos de 5 mg/kg de sal de amonio cuaternario.

- 40 La solubilidad de la sal de amonio cuaternario también se puede personalizar de manera que la sal de amonio cuaternario sea insoluble o soluble en agua. Por insoluble en agua se quiere decir que la sal de amonio cuaternario tiene una solubilidad en agua de menos de 50 mg/kg, preferiblemente, menos de 30 mg/kg, más preferiblemente menos de 20 mg/kg, lo más preferible, menos de 10 mg/kg, por ejemplo, menos de 5 mg/kg. Preferiblemente, sin embargo, la sal de amonio cuaternario es miscible con el agua.

- 45 En realizaciones preferidas, el catión de amonio cuaternario se selecciona para proporcionar sales de ácidos grasos de bajo punto de fusión con ácidos grasos lineales de C_{12} a C_{18} . Los cationes de amonio cuaternario particularmente preferidos forman sales con tales ácidos grasos que tienen puntos de fusión de menos de 100°C . Tales sales se pueden separar convenientemente durante la etapa (ii) de separación mediante técnicas de separación líquido-líquido explicadas más abajo.

- 50 Adecuadamente, la etapa (i) de puesta en contacto del procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de menos de 80°C , preferiblemente de 25 a 65°C , más preferiblemente de 35 a 55°C , por ejemplo 40°C . Como se apreciará, cuando el aceite de glicérido es semisólido a temperatura ambiente, son preferibles mayores temperaturas, de manera que el aceite de glicérido esté en una forma líquida para la puesta en contacto con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario. Adecuadamente, la etapa (i) de puesta en contacto se lleva a cabo a una presión de $0,1$ MPa a 10 MPa (1 bar a 100 bares).

En algunas realizaciones, la etapa de puesta en contacto se puede llevar a cabo poniendo en contacto el aceite de glicérido con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario en una vasija en la que la mezcla resultante se agita usando, por ejemplo, un agitador mecánico, un agitador ultrasónico, un agitador electromagnético, o burbujeando un gas inerte a través de la mezcla. Como alternativa, la etapa de puesta en contacto se puede llevar a cabo haciendo pasar una mezcla del aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario a través de una mezcladora estática, tal como una mezcladora Sulzer o una mezcladora Kenics.

Adecuadamente, el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario y el aceite de glicérido se pueden poner en contacto en una relación en volumen de 1:40 a 1:300. La etapa de puesta en contacto puede durar de 1 minuto a 60 minutos, preferiblemente 2 a 30 minutos, más preferiblemente 5 a 20 minutos, y lo más preferible 8 a 15 minutos.

El FFA presente en el aceite se puede neutralizar al ponerlo en contacto con la sal de amonio cuaternario para formar una sal de ácido graso de amonio cuaternario. En realizaciones preferidas, la cantidad de sal de amonio cuaternario empleada en la etapa de puesta en contacto es al menos estequiométrica con la cantidad molar de FFA contenida en el aceite. Preferiblemente, la relación molar de la sal de amonio cuaternario a FFA en el aceite es de 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 2:1. El contenido de FFA en el aceite de glicérido se puede determinar antes del tratamiento con la sal de amonio cuaternario usando técnicas de valoración habituales, las cuales conoce la persona experta en la técnica. Por ejemplo, se puede usar la valoración con hidróxido sódico usando indicador de fenolftaleína para determinar el contenido de FFA del aceite de glicérido.

En la etapa (i) de puesta en contacto, un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se pone en contacto con el aceite de glicérido. El líquido puede comprender un disolvente adecuado o mezcla de disolventes como se describe aquí anteriormente, que es/son compatibles con la sal de amonio cuaternario y el aceite de glicérido. Se puede usar un disolvente o mezcla de disolventes para modificar la viscosidad del líquido que comprende la sal de amonio cuaternario según se desee. Como alternativa, el uso de un disolvente puede conferir propiedades deseables a la estructura del líquido de la reacción a base del líquido, que son particularmente adecuadas para promover la reacción de la sal de amonio cuaternario. Como se menciona anteriormente, los disolventes adecuados para este fin incluyen disolventes polares, tales como agua, o alcoholes, por ejemplo metanol o etanol.

En realizaciones preferidas, el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario comprende un disolvente, preferiblemente en el que la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido es 15% en peso a 90% en peso. Preferiblemente, el disolvente es agua, tal como agua desionizada.

Cuando el anión básico de la sal de amonio cuaternario se selecciona de alquilcarbonato, hidrogenocarbonato y carbonato, especialmente cuando el anión básico es hidrogenocarbonato, se prefiere particularmente que el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario comprenda un disolvente, preferiblemente agua, y la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido sea 50% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 75% en peso a 85% en peso.

Cuando el anión básico de la sal de amonio cuaternario se selecciona de hidróxido y alcóxido, especialmente cuando el anión básico es hidróxido, se prefiere particularmente que el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario comprenda un disolvente, preferiblemente agua, y la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido sea 15% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 40% en peso a 50% en peso.

En las realizaciones anteriores en las que el líquido comprende un disolvente, también pueden estar presente codisolventes adicionales. Por ejemplo, cuando el agua es el disolvente, también puede estar presente un codisolvente o codisolventes alcohólicos. En las realizaciones anteriores, la concentración de codisolventes en el líquido puede estar, por ejemplo, entre 1% en peso y 40% en peso del líquido, preferiblemente entre 1% en peso y 10% en peso.

La separación de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario en la etapa (ii) del procedimiento se puede llevar a cabo mediante separación por gravedad (por ejemplo, en una unidad de sedimentación), en la que el aceite de glicérido tratado es generalmente la fase superior, y la sal que comprende el catión de amonio cuaternario, junto con cualquier disolvente, se incorpora en la fase inferior en la unidad de sedimentación. La separación de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario también se puede lograr usando, por ejemplo, un decantador, un hidrociclón, un coalescedor electrostático, una centrifugadora, o una prensa de filtro de membrana. Preferiblemente, las fases se separan usando una centrifugadora. Las etapas de puesta en contacto y de separación se pueden repetir varias veces, por ejemplo 2 a 4 veces.

Cuando la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separada en la etapa (ii) es un sólido que precipita tras la etapa (i) de puesta en contacto, por ejemplo tras la formación de una sal de ácido graso de amonio cuaternario, la sal sólida se puede separar del aceite mediante filtración o centrifugación. Como alternativa, se puede añadir un disolvente polar como se describe aquí anteriormente, que es inmiscible con la fase oleosa, para solubilizar la sal sólida, tras lo cual la fase que contiene la sal se puede separar del aceite mediante los métodos descritos anteriormente.

Las etapas de puesta en contacto y separación también se pueden llevar a cabo juntas en una columna de reacción en contracorriente. El aceite de glicérido (aquí en lo sucesivo "corriente de alimentación de aceite") se introduce

generalmente en o cerca del fondo de la columna de reacción en contracorriente, y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario (aquí en lo sucesivo “corriente de alimentación de sal de amonio cuaternario”) se introduce en o cerca de la parte superior de la columna de reacción en contracorriente. Una fase oleosa tratada (aquí en lo sucesivo “corriente oleosa de producto”) se extrae desde la parte superior de la columna, y una fase que contiene una sal que comprende el catión de amonio cuaternario, y el disolvente cuando está presente (aquí en lo sucesivo “corriente secundaria”), se extrae en o cerca de su parte inferior. Preferiblemente, la columna de reacción en contracorriente tiene una región de sumidero para recoger la corriente secundaria. Preferiblemente, la corriente de alimentación de aceite se introduce en la columna de reacción en contracorriente inmediatamente antes de la región de sumidero. Se puede emplear más de una columna de reacción en contracorriente, por ejemplo 2 a 6, preferiblemente 2 a 3 columnas dispuestas en serie. Preferiblemente, la columna de reacción en contracorriente se empaqueta con un material de empaquetamiento estructurado o aleatorio, por ejemplo anillos Raschig de vidrio, incrementando de ese modo la superficie límite de la fase. Como alternativa, la columna de reacción en contracorriente puede contener una pluralidad de bandejas.

En realizaciones particularmente preferidas, las etapas de puesta en contacto y de separación se llevan a cabo juntas en un separador de contacto centrífugo, por ejemplo un separador de contacto centrífugo 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 de contacto centrífugos adecuados incluyen aquellos suministrados por Costner Industries Nevada, Inc. El aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se pueden introducir en una zona de mezclamiento anular del separador de contacto centrífugo. Preferiblemente, el aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se introducen como corrientes de alimentación separadas en la zona de mezclamiento anular. El aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se mezclan rápidamente en la zona de mezclamiento anular. La mezcla resultante se hace pasar entonces 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 secundaria.

Preferiblemente, se usa una pluralidad de separadores de contacto centrífugos en serie, preferiblemente 2 a 6, por ejemplo 2 a 3. Preferiblemente, la corriente de alimentación del aceite se introduce en el primer separador de contacto centrífugo en la serie, mientras que el líquido que comprende la corriente de alimentación de la sal de amonio cuaternario se introduce en el último separador de contacto centrífugo en la serie, de tal manera que el aceite de contenido progresivamente decreciente de, por ejemplo, FFA o de aniones cloruro libres se hace pasar desde el primer separador de contacto centrífugo hasta el último en la serie, mientras que una corriente de sal de amonio cuaternario de contenido progresivamente creciente de, por ejemplo, sal de FFA de amonio cuaternario y/o contenido de cloruro de amonio cuaternario se hace pasar desde el último separador de contacto centrífugo hasta el primero en la serie. De este modo, una fase que contiene una sal que comprende el catión de amonio cuaternario se elimina del primer separador de contacto centrífugo, y la fase de aceite tratado se elimina del último separador de contacto centrífugo en la serie.

Si es necesario, la sal de amonio cuaternario residual que está presente en el glicérido tratado se puede recuperar haciendo pasar la corriente oleosa de producto a través de una columna de sílice, de manera que la sal de amonio cuaternario residual se adsorbe en la columna de sílice. La sal de amonio cuaternario adsorbida se puede eliminar entonces por lavado de la columna de sílice usando un disolvente para la sal de amonio cuaternario, y la sal de amonio cuaternario se puede recuperar eliminando el disolvente a presión reducida.

El aceite de glicérido tratado también se puede hacer pasar a través de un filtro coalescente, para coalescer las gotitas finas del líquido de la fase no oleosa, por ejemplo el líquido que comprende una sal del catión de amonio cuaternario, para producir una fase continua y facilitar la separación de fases. Preferiblemente, el filtro coalescente comprende un medio de filtro hecho de un material que es humedecido más fácilmente por el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario que por el aceite de glicérido, por ejemplo un medio de filtro hecho de fibras de vidrio o celulosa.

En algunas realizaciones, por ejemplo cuando la sal de amonio cuaternario es un líquido iónico, el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se puede proporcionar sobre un material de soporte. Los soportes adecuados para uso en la presente invención se pueden seleccionar de sílice, alúmina, alúmina-sílice, carbono, carbono activado, o una zeolita. Preferiblemente, el soporte es sílice. La forma soportada se puede proporcionar para el contacto con el aceite como una suspensión que comprende un disolvente adecuado, en el que el disolvente es como se describe aquí anteriormente.

Cuando se usan sales de amonio cuaternario soportadas, las etapas de puesta en contacto y de separación también se pueden llevar a cabo juntas haciendo pasar el aceite a través de una columna empaquetada con una sal de amonio cuaternario soportada (es decir, un montaje de lecho empaquetado). Además, o como alternativa, se puede usar un montaje de lecho fijo que tiene una pluralidad de platos y/o bandejas.

Los métodos para soportar la sal de amonio cuaternario sobre 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. Típicamente, la sal de amonio cuaternario se puede fisisorber o quimisorber sobre el material soporte, y preferiblemente se fisisorbe. En los procedimientos de la presente invención, la sal de amonio cuaternario se puede

adsorber sobre el soporte en una relación másica de sal de amonio cuaternario:soporte de 10:1 a 1:10, preferiblemente en una relación másica de sal de amonio cuaternario:soporte de 1:2 a 2:1.

Se ha encontrado que la sal de amonio cuaternario usada según la presente invención es capaz de prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y ésteres de ácidos grasos de glicidilo en aceites de glicéridos como resultado de etapas de refinado subsiguientes. Se cree que son posibles varios mecanismos de reacción como resultado de la puesta en contacto del aceite con un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario, que se explican con mayor detalle más abajo.

Se ha encontrado que la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y de ésteres de ácidos grasos de glicidilo depende predominantemente de: (i) el contenido de mono- y di-glicérido del aceite de glicérido; (ii) el contenido de cloruro del aceite de glicérido; (iii) la actividad de los protones del aceite de glicérido; y (iv) el grado de exposición térmica durante el refinado. Se ha encontrado que el tratamiento del aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario según la presente invención no afecta al contenido de mono- y diglicérido del aceite, y de este modo se cree que es el contenido de cloruro y la actividad de los protones los que se reducen, conduciendo de ese modo a la prevención o reducción de la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y de ésteres de ácidos grasos de glicidilo durante el proceso de refinado.

Sin estar atados por ninguna teoría particular, de las posibles reacciones o interacciones de la sal de amonio cuaternario en el aceite, se considera que el intercambio aniónico con iones cloruro libres es el medio mediante el cual se puede reducir el contenido de cloruro libre del aceite. Mientras, la basicidad de la sal de amonio cuaternario también puede reducir la actividad de los protones del aceite, de manera que también se reduce la formación de ésteres de ácidos grasos de glicidilo. Por ejemplo, también se ha encontrado que la sal de amonio cuaternario usada según la presente invención neutraliza los FFA presentes en el aceite, y forma sales que comprenden el catión de amonio cuaternario de la sal usada en la etapa (i) de contacto y el anión carboxilato de FFA. También es posible que el producto de sal de esta reacción ácido-base entre la sal de amonio cuaternario y FFA en el aceite también puede complejar aniones cloruro y/o compuestos que contienen cloro, y contribuir a su eliminación desde el aceite al separar la sal de ácido graso de amonio cuaternario del aceite tratado.

De este modo, en algunas realizaciones, la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separada en la etapa (ii) del procedimiento puede comprender un anión cloruro. En realizaciones en las que el aceite de glicérido que se pone en contacto en la etapa (i) comprende FFA, la sal que comprende la sal de amonio cuaternario que se separa en la etapa (ii) puede comprender un anión de un ácido graso.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención se usa para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol en aceite de glicérido. Lo más preferible, el procedimiento de la invención se usa para prevenir o reducir la formación de un éster de ácido graso de 3-MCPD en aceite de glicérido.

Según el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo al menos una etapa de refinado adicional tras el tratamiento del aceite de glicérido con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario. La persona experta es conocedora de las diferentes etapas de refinado usadas típicamente en el procesamiento de aceites comestibles, incluyendo, por ejemplo, etapas de refinado explicadas en: "Practical Guide to Vegetable Oil Processing", 2008, Monoj K. Gupta, AOCS Press, así como en la sección de Edible Oil Processing del sitio web lipidlibrary.aocs.org "AOCS Lipid Library".

La al menos una etapa de refinado adicional (iii) se puede seleccionar, por ejemplo, de: desgomado, blanqueamiento, winterización, despigmentación y desodorización. Puesto que se sabe que la exposición térmica asociada típicamente con la etapa de desodorización es la responsable de un gran incremento en la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y de glicidol, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario precede preferiblemente a la desodorización. De este modo, en realizaciones preferidas, la al menos una etapa de refinado adicional según el procedimiento de la invención comprende una desodorización.

En algunas realizaciones, la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende las etapas de desgomado, blanqueamiento y desodorización. Como alternativa, en otras realizaciones, la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende una etapa de desodorización, y el procedimiento no comprende ninguna etapa de desgomado y/o blanqueamiento. Por lo tanto, en realizaciones ejemplares, la al menos una etapa de refinado adicional comprende las etapas de desgomado y desodorización, pero no de blanqueamiento. En otras realizaciones ejemplares, la al menos una etapa de refinado adicional comprende las etapas de blanqueamiento y desodorización, pero no de desgomado.

Una ventaja adicional del tratamiento con sal de amonio cuaternario según la presente invención es que también se ha encontrado que la sal básica de amonio cuaternario elimina al menos parcialmente pigmentos y compuestos olorosos que se eliminan típicamente en una etapa de desodorización a temperatura elevada (por ejemplo, 240°C a 270°C) durante los procedimientos de refinado convencionales. El tratamiento del aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario significa que se pueden usar temperaturas más bajas y/o períodos de tiempo más cortos para la etapa de desodorización como parte del procedimiento de refinado global. Esto tiene la ventaja de reducir los requisitos energéticos del procedimiento de refinado.

El desgomado implica típicamente poner en contacto el aceite con ácido fosfórico acuoso y/o ácido cítrico acuoso, para eliminar fosfátidos tanto hidratables como no hidratables (NHP). Típicamente, el ácido cítrico o el ácido fosfórico se añade como una disolución acuosa al 50% en peso. De forma adecuada, el ácido cítrico se usa en una cantidad de alrededor de 0,02% a alrededor de 0,30% de ácido por peso de aceite, preferiblemente 0,05% a alrededor de 0,10% de ácido por peso de aceite. Adecuadamente, la etapa de desgomado se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 50 a 110°C, preferiblemente 80°C a 100°C, por ejemplo 90°C. La etapa de desgomado puede durar adecuadamente de 5 minutos a 60 minutos, preferiblemente 15 a 45 minutos, más preferiblemente 20 a 40 minutos, por ejemplo 30 minutos. Tras la sedimentación del mucílago tras el tratamiento con ácido, la fase acuosa se separa antes de que el aceite desgomado se seque típicamente. El secado del aceite desgomado tiene lugar adecuadamente a una temperatura de 80 a 110°C durante un período de tiempo adecuado, por ejemplo 20 a 40 minutos, a presión reducida, por ejemplo a 2 a 3 kPa (20 a 30 mbares).

Como sabe una persona experta, para aceites de glicéridos con un contenido bajo de fosfátidos (por ejemplo, menor de 20 ppm por peso de fósforo), se puede usar un procedimiento de desgomado en seco, en el que el ácido fosfórico o el ácido cítrico se añade sin dilución significativa con agua (por ejemplo, una disolución de ácido al 85%). Los NHP se convierten en ácido fosfatídico y una sal de bifosfato de calcio o de magnesio, que se puede eliminar del aceite en una etapa de blanqueamiento subsiguiente. Para aceites ricos en fosfátidos, particularmente NHP, se sabe que el desgomado en seco es menos adecuado puesto que se requieren cantidades excesivas de tierra blanqueante.

El blanqueamiento se incorpora en un procedimiento de refinado de aceites comestibles para reducir cuerpos de color, que incluyen clorofila, jabón residual y gomas, metales en trazas y productos de oxidación. El blanqueamiento implica típicamente poner en contacto el aceite con una cantidad de arcilla o tierra blanqueante, por ejemplo de 0,5 a 5% en peso de arcilla basado en la masa del aceite. Las arcillas o tierras blanqueantes están compuestas típicamente de uno o más de tres tipos de minerales arcillosos: montmorillonita de calcio, atapulgita, y sepiolita. Se puede usar cualquier arcilla o tierra blanqueante adecuada según la presente invención, incluyendo arcillas activadas neutras y ácidas (por ejemplo bentonita). El aceite se pone en contacto adecuadamente con arcilla blanqueante durante 15 a 45 minutos, preferiblemente 20 a 40 minutos, antes de separar la tierra, típicamente mediante filtración. El aceite se pone en contacto típicamente con arcilla o tierra blanqueante a una temperatura de 80°C a 125°C, preferiblemente a una temperatura de 90°C a 110°C. Tras un período de contacto inicial ("blanqueamiento en húmedo") llevado a cabo a presión atmosférica, se realiza una segunda etapa del procedimiento de blanqueamiento a presión reducida ("blanqueamiento en seco"), por ejemplo a 2 a 3 kPa (20 a 30 mbares).

Los procedimientos de refinado de aceites de glicéridos convencionales incluyen típicamente una etapa de neutralización de los FFA con una base fuerte, por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (que corresponde al denominado procedimiento de "refinado químico"). Como alternativa, la desacidificación se puede lograr ajustando los parámetros de desodorización en consecuencia, para asegurarse de que se elimina el FFA volátil en esa etapa (el denominado procedimiento de "refinado físico"). Una desventaja de una etapa de neutralización de los FFA ("refinado químico") es que va acompañada de la saponificación indeseada del aceite, reduciendo el contenido de triglicéridos, mientras que la formación de jabones a partir de FFA puede conducir a pérdidas sustanciales de aceite neutro como resultado del emulsionamiento. El tratamiento con la sal de amonio cuaternario, que forma parte del procedimiento de refinado de la presente invención, es eficaz neutralizando FFA en el aceite, y puede sustituir totalmente una etapa de neutralización convencional usada en un procedimiento de refinado químico. Ventajosamente, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario tiene el beneficio de que conduce a una menor saponificación, o a ninguna, en particular cuando se usa una sal de bicarbonato, y conduce a un menor o ningún emulsionamiento del aceite neutro. De este modo, en realizaciones preferidas de la presente invención, el procedimiento de refinado no incluye una etapa de neutralización con una base inorgánica (por ejemplo hidróxido de sodio).

Como sabe la persona experta, la desodorización corresponde a un procedimiento de extracción en el que se hace pasar una cantidad de agente de extracción a través de un aceite, típicamente por medio de una inyección directa, a presión reducida durante un período de tiempo para vaporizar y separar los componentes volátiles, tales como FFA, aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos, tocóferoles, esteroides, y fitosteroides. El agente de extracción es preferiblemente vapor, aunque se pueden usar otros agentes tales como nitrógeno. La cantidad de agente de extracción usada adecuadamente es de alrededor de 0,5% a alrededor de 3% en peso de aceite. La extracción se puede llevar a cabo en un aparato de destilación para recuperar compuestos volátiles eliminados con el agente de extracción.

El intervalo de temperaturas de la desodorización para el procedimiento de refinado según la presente invención es adecuadamente de 160°C a 270°C. Cuando se hace referencia aquí a la temperatura de la etapa de desodorización, ésta se refiere a la temperatura del aceite.

El intervalo de presiones de la desodorización es adecuadamente de 0,1 a 0,4 kPa (1 a 4 mbares), preferiblemente 0,2-0,3 kPa (2 a 3 mbares). Los períodos de tiempo adecuados para la desodorización son típicamente de 30 a 180 minutos, por ejemplo 60 a 120 minutos, o 60 a 90 minutos.

La persona experta es capaz de determinar una duración adecuada de la desodorización analizando el aspecto y composición del aceite de glicérido, por ejemplo determinando el índice de p-anisidina (AnV) del aceite. El índice de p-anisidina de un aceite es una medida de su estado oxidativo, y, más específicamente, proporciona información con respecto al nivel de productos de oxidación secundarios contenidos en un aceite, que son principalmente aldehídos tales como 2-alquenes y 2,4-dienales. Por lo tanto, el índice de p-anisidina (AnV) también da una indicación del nivel de productos de oxidación que se pretenden eliminar por medio de la etapa de desodorización. Por ejemplo, se puede lograr una desodorización satisfactoria cuando el AnV es, por ejemplo, menor que 10, preferiblemente menor que 5, según se determina mediante el Método Oficial Cd 18-90 de AOCS.

Además, o como alternativa, la cantidad de componentes aldehídicos y cetónicos del aceite se puede determinar, que están asociados típicamente con un olor del aceite bruto, para determinar si ha tenido lugar una desodorización suficiente. Los componentes aldehídicos y cetónicos olorosos volátiles típicos de aceite de palma bruto o rancio incluyen: acetaldehído, benzaldehído, n-propanal, n-butanal, n-pentanal, n-hexanal, n-octanal, n-nonanal, 2-butenal, 3-metilbutanal, 2-metilbutanal, 2-pentenal, 2-hexenal, 2E,4E-decadienal, 2E,4Z-decadienal, 2-butanona, 2-pentanona, 4-metil-2-pentanona, 2-heptanona, 2-nonanona. Preferiblemente, cada uno de estos componentes está presente individualmente en un aceite desodorizado en una cantidad menor que 3 mg/kg de aceite, más preferiblemente menor que 1 mg/kg de aceite, lo más preferible menor que 0,5 mg/kg de aceite.

La cantidad de aldehídos y cetonas se puede determinar fácilmente por métodos cromatográficos, por ejemplo GC-TOFMS o GCxGC-TOFMS. Como alternativa, se puede usar la derivatización de aldehídos y cetonas para mejorar el análisis cromatográfico. Por ejemplo, se sabe que los aldehídos y cetonas se pueden derivatizar con 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) en condiciones ácidas. Este reactivo no reacciona con ácidos carboxílicos o con ésteres, y por lo tanto el análisis no se ve afectado por la presencia de tales componentes en una muestra de aceite de glicérido. Tras la derivatización, el análisis mediante HPLC-UV puede cuantificar la cantidad total de aldehídos y cetonas que están presentes en una muestra.

Las temperaturas de desodorización convencionales están típicamente por encima de 220°C, por ejemplo 240°C a 270°C, y la desodorización se lleva a cabo típicamente durante 60 a 90 minutos. Cuando se usan temperaturas menores que las convencionales para la desodorización según lo permita el procedimiento de la presente invención, por ejemplo 160°C a 200°C, los períodos de tiempo para la desodorización se pueden prolongar para asegurar una desodorización suficiente, aunque todavía implica menos consumo energético que una desodorización convencional que funcione a mayor temperatura, por ejemplo 240°C a 270°C, durante un período más corto.

En realizaciones preferidas, se usan los mismos períodos de tiempo de desodorización o menores que los convencionales, en combinación con la temperatura de desodorización menor que la convencional, lográndose todavía el mismo grado de desodorización como resultado del tratamiento precedente con la sal de amonio cuaternario. En otras realizaciones preferidas, cuando se usan temperaturas convencionales para la etapa de desodorización incluida en el procedimiento de refinado de la invención, por ejemplo 240°C a 270°C, el período de tiempo para la desodorización se puede reducir en comparación con el que se usa convencionalmente, y todavía se logra un nivel comparable de desodorización como resultado del tratamiento precedente con la sal de amonio cuaternario.

Por lo tanto, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario tiene la ventaja de que puede reducir el consumo energético durante una etapa de desodorización subsiguiente. Además, reduciendo la temperatura o el período de tiempo de exposición al calor durante la etapa de desodorización, también se pueden reducir ventajosamente las reacciones secundarias que pueden conducir a propiedades organolépticas indeseables del aceite o la formación de subproductos indeseados, potencialmente dañinos.

Cuando la al menos una etapa de refinado adicional según el procedimiento de la presente invención comprende una desodorización, la temperatura de la desodorización es preferiblemente de 160°C a 270°C, y más preferiblemente de 160°C a 240°C. En realizaciones particularmente preferidas, la temperatura de la desodorización es de 160°C a 200°C, más preferiblemente 170°C a 190°C. Preferiblemente, los períodos de tiempo a lo largo de los cuales se realiza la desodorización a estas temperaturas es de 30 a 150 minutos, más preferiblemente 45 a 120 minutos, lo más preferible 60 a 90 minutos.

El tratamiento con la sal de amonio cuaternario según el procedimiento de la presente invención se puede aplicar adecuadamente a aceite de glicérido bruto que no ha sufrido ninguna etapa de refinado previa tras la extracción del aceite. Como alternativa, el procedimiento de la presente invención se puede aplicar a aceite de glicérido que ha sufrido al menos una etapa de refinado adicional antes del tratamiento con la sal de amonio cuaternario. Preferiblemente, la al menos una etapa de refinado adicional se selecciona de blanqueamiento y/o desgomado.

Como se explica anteriormente, el desgomado implica típicamente la adición de ácido cítrico y/o ácido fosfórico para eliminar fosfolípidos en el aceite. Es posible que esta etapa pueda incrementar la actividad protónica del aceite, para incrementar la formación de ésteres de ácidos grasos de glicidilo al exponerlo al calor. También se sabe que la arcilla o tierra blanqueante, que se ha activado por ácido, puede ser una fuente de contaminantes tales como aniones cloruro, por ejemplo cuando se ha usado ácido clorhídrico para la activación con ácido. Tal tierra o arcilla

blanqueante activada con ácido también puede incrementar la actividad protónica, e incrementar potencialmente la formación de ésteres de ácidos grasos de glicidilo con la exposición subsiguiente al calor.

Como tal, en algunas realizaciones, se prefiere que el desgomado preceda al tratamiento con la sal de amonio cuaternario, puesto que esto proporciona que se reduzca la actividad protónica del aceite por la sal de amonio cuaternario tras exponer el aceite de glicérido al ácido. En algunas realizaciones, se prefiere que el blanqueamiento, particularmente cuando se usa un material que comprende una fuente de aniones cloruro, preceda al tratamiento con la sal de amonio cuaternario, puesto que esto da la oportunidad de eliminar tales contaminantes mediante el tratamiento con la sal de amonio cuaternario.

Ventajosamente, se ha encontrado que el tratamiento con la sal de amonio cuaternario que forma parte del procedimiento de la presente invención es capaz también de desgomar al menos parcialmente el aceite y eliminar pigmentos, lo que significa que la extensión de las etapas de desgomado y de blanqueamiento se pueden escalar nuevamente, por ejemplo en términos de tiempo o materiales de tratamiento. Como se menciona anteriormente, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario que forma parte del procedimiento de la presente invención obvia una etapa de neutralización de FFA separada, usada en un procedimiento de refinado químico. Mientras tanto, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario que forma parte del procedimiento de la presente invención también puede ser capaz de reducir el consumo de energía en una etapa de desodorización.

El tratamiento con la sal básica de amonio cuaternario usado según la presente invención está destinado a obviar el uso de resinas de intercambio iónico y membranas de ultrafiltración, y similares, para eliminar contaminantes que pueden contribuir significativamente a los costes de materiales asociados con el refinado del aceite de glicérido. De este modo, en realizaciones preferidas, los procedimientos de refinado descritos aquí no comprenden el tratamiento del aceite de glicérido con resinas de intercambio iónico o con membranas de ultrafiltración.

En algunas realizaciones, la sal de amonio cuaternario usada en la etapa (i) de contacto se puede regenerar a partir de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separada en la etapa (ii) (cuando estas sales son diferentes) por medio de un procedimiento de regeneración a fin de reciclar la sal de amonio cuaternario al procedimiento de refinado de la invención, si se desea. Por ejemplo, un procedimiento de regeneración puede comprender etapas de intercambio aniónico o catiónico para obtener una sal de amonio cuaternario que comprende el anión básico deseado como se describe aquí anteriormente.

En una realización, el procedimiento de regeneración para regenerar bicarbonato de colina a partir de una sal de ácido graso de colina comprende las etapas de:

- (a) poner en contacto la sal de ácido graso de colina con ácido carbónico; y
- (b) separar bicarbonato de colina de FFA formado en la etapa (a).

Preferiblemente, la etapa (a) se lleva a cabo poniendo en contacto una disolución acuosa que comprende la sal de ácido graso de colina con CO₂ (por ejemplo burbujeando CO₂ a través de la disolución acuosa).

La presente invención también proporciona un uso de poner en contacto un aceite de glicérido con una sal básica de amonio cuaternario como se describe aquí anteriormente, para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y/o de glicidol en aceite de glicérido al calentar el aceite. La puesta en contacto se lleva a cabo preferiblemente antes de que el aceite se caliente hasta temperaturas superiores a 100°C, tal como el calentamiento a una temperatura de 100°C a 250°C, a la que normalmente se esperaría la formación sustancial de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y/o de glicidol en aceite de glicérido.

La sal básica de amonio cuaternario se puede usar en forma de un líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario como se describe aquí anteriormente. Preferiblemente, la sal básica de amonio cuaternario se usa para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol en el aceite de glicérido. Lo más preferible, la sal de amonio cuaternario se usa para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de 3-MCPD en el aceite de glicérido. Realizaciones preferidas de otros aspectos de la invención relacionados con la naturaleza del anión y catión de la sal de amonio cuaternario, así como con la naturaleza del aceite de glicérido, se aplican igualmente a este aspecto de la invención. Por ejemplo, se prefiere mucho que el aceite de glicérido sea aceite de palma, y que la sal de amonio cuaternario sea bicarbonato de colina.

Este uso de un tratamiento con sal básica de amonio cuaternario proporciona aceites tratados que son más adecuados para uso en freír alimentos, evitando la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y/o de glicerol cuando el aceite se usa para freír alimentos.

En R. Weißhaar, "Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide", Eur. J. Lipid Sci. Technol. (2008) 110, 183-186, se describe un método analítico para determinar la concentración de MCPD en el aceite de glicérido. El Método Estándar C-III 18(10) corregido de la Sociedad Alemana para la Ciencia de las Grasas (DGF) (Métodos Estándar Alemanes 2010) también proporciona un procedimiento adecuado para determinar el nivel de MCPD, o de sus ésteres de ácidos grasos, así como un método indirecto para determinar la presencia de glicidol, o sus ésteres de ácidos grasos. Los procedimientos directos para

determinar el contenido de cloropropanol y glicidol y sus ésteres de ácidos grasos implican el uso de Cromatografía de Líquidos–Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo (LC-TOFMS), como se da a conocer en J Am Oil Chem Soc. Jan 2011; 88: 1-14.

5 Las realizaciones de la invención descritas aquí anteriormente se pueden combinar con cualesquiera otras realizaciones compatibles, para formar realizaciones adicionales de la invención.

La presente invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Método general para determinar el índice de acidez (mg de KOH/g de aceite) y el contenido de FFA (% en peso) de aceite de palma.

10 A un vaso de precipitados que contiene 60 ml de isopropanol se añadieron 0,5 ml de fenoltaleína. Esta mezcla se calentó hasta ebullición, y se añadió hidróxido potásico 0,02 M en isopropanol hasta que un color rosado pálido persistió durante aproximadamente 10 s.

15 A un vial de vidrio se añadieron 0,200 g de la muestra de aceite de palma, que se disolvió subsiguientemente en 50 ml de la disolución isopropanólica caliente anterior. La disolución resultante se valoró mientras se agitaba con disolución de hidróxido potásico 0,02 M usando una bureta de 25 ml graduada en 0,1 ml hasta el punto final del indicador de fenoltaleína, es decir, hasta que el color rosado persistió durante al menos 30 s.

El índice de acidez (mg de KOH/g de aceite) se calculó subsiguientemente usando la fórmula:

$$56,1 \times N \times V/m$$

en la que:

20 56,1 es el peso molecular (g/mol) del hidróxido potásico;

V es el volumen (ml) de disolución de hidróxido potásico usado;

N es la normalidad (mol/l) de la disolución de hidróxido potásico; y

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

25 Una vez que se ha determinado el Índice de Acidez, se puede obtener el contenido de FFA. El contenido de FFA, para los fines de la presente descripción, se define como un porcentaje de la masa asumiendo que el FFA es una mezcla por igual de ácido palmítico (peso molecular 256 g/mol) y ácido oleico (peso molecular 282 g/mol), que da un peso molecular medio de 269 g/mol. El ácido con un contenido de FFA de 1% en peso contiene 0,01 g de ácido oleico/palmítico por 1 g de aceite, cantidad de ácido oleico/palmítico la cual corresponde a $3,171 \times 10^{-5}$ moles. Se calcula que la cantidad de KOH requerida para neutralizar esta cantidad de ácido oleico/palmítico (es decir, el Índice de Acidez – AV) es 2,086 mg de KOH/g de aceite ($3,171 \times 10^{-5} \times 56,1$). Por lo tanto, el cálculo del contenido de FFA

30 (% en peso) tiene la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de FFA} = \text{Índice de Acidez} \times 0,479$$

Ejemplo 1: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario

35 Una mezcla de 1 kg de aceite de palma bruto (CPO), que tiene un contenido medido de FFA de 3,8% en peso, se calentó hasta 50°C en un baño de agua controlado termostáticamente. El CPO homogeneizado se añadió entonces a un reactor de tanque agitado de 2 l, en el que la temperatura del reactor se mantuvo a 50°C por medio de aceite calentado circulante. Entonces se introdujo en la vasija de reacción una cantidad estequiométrica de bicarbonato de colina (80% en peso en agua, suministrado por Sigma-Aldrich UK), con respecto al contenido de FFA del CPO, a un caudal de 1-2 ml por minuto. La mezcla se agitó a 500 min^{-1} usando un agitador mecánico de cabeza durante 1 h.

40 Después, la mezcla se centrifugó a 4000 min^{-1} durante 3 minutos, para separar una fase que comprende sales de ácidos grasos de amonio cuaternario y una fase de CPO tratado.

La fase de aceite separada se valoró, y se encontró que contiene 0,29% en peso de FFA. Se determinaron parámetros de calidad adicionales para el CPO y para el CPO tratado, incluyendo el contenido de diglicéridos, el contenido de monoglicéridos, el contenido de ésteres de ácidos grasos de 3-MCPD (3-MCPD-FA-Ester) y el

45 contenido de éster de ácidos grasos de glicidilo (GE-FA-Ester). Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 a continuación, junto con los métodos de medida usados.

Ejemplo 2: Refinado físico convencional de aceite de palma bruto

Una muestra del mismo CPO como la usada en el Ejemplo 1, que tiene un contenido medido de FFA de 3,78% en peso, se refinó mediante un procedimiento de refinado físico convencional que implica el desgomado, el blanqueamiento y la desodorización, usando condiciones estándar de la industria expuestas en la Tabla 1 a

50

continuación. Se determinaron los parámetros de calidad para el aceite refinado, que incluyen el índice de fósforo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 más abajo, junto con los métodos de medida usados.

Tabla 1

Etapas de refinado	Detalles del procedimiento
Desgomado	El aceite se calentó hasta 60°C, y se añadieron gota a gota 0,06% (masa de ácido por masa de aceite) de ácido cítrico (disolución acuosa al 50%) al aceite calentado, y se hizo reaccionar durante 30 min. Se dejó que el mucílago sedimentase antes de separar la fase acuosa.
Deseccación	El aceite desgomado se seca a 95°C durante 30 min. a 10 kPa (100 mbares).
Blanqueamiento	El aceite se calienta a presión atmosférica y agitación constante a 95°C. El aceite se trata entonces con 1% de arcilla blanqueante (Tonsil Supreme 118 FF), y se agitó durante 5 min. ("blanqueamiento en húmedo"). Subsiguientemente, el aceite se agita a una presión reducida de 2 a 3 kPa (20 a 30 mbares) a 95°C durante 15 min. ("blanqueamiento en seco"). La mezcla de aceite y arcilla blanqueante se separa mediante filtración a vacío con un filtro de succión y papel de filtro sin blanquear MN620.
Desodorización	El aceite se coloca en un matraz, y el aparato se evacúa hasta una presión de 0,1 kPa (1 mbar) antes de calentarlo hasta una temperatura diana (260°C) en un manto calefactor. Se introduce agua usando una bomba de microlitros cuando la temperatura del aceite alcanza 160°C y a una velocidad de 1% en peso de agua/h. El tiempo de desodorización comienza cuando se alcanza la temperatura diana. Tras el tiempo de desodorización (120 min.) el aceite se enfría apagando el manto calefactor, y la alimentación de agua se apaga cuando la temperatura del aceite alcanza 160°C. Cuando el aceite desodorizado se enfría hasta 80°C, la válvula de presión se abre para devolver el aparato a la presión atmosférica.

- 5 Cuando se hace referencia aquí al uso de las etapas de refinado según la Tabla 1 como parte de un tratamiento de refinado de aceite, los experimentos se llevaron a cabo usando equipo de escala de laboratorio (por ejemplo, un matraz de tres bocas con un dispositivo agitador, medida de la temperatura y conexión a vacío). Con respecto a la desodorización según la Tabla 1, así como a la desodorización en dos etapas dada a conocer en los ejemplos más abajo, esta etapa se llevó a cabo con un equipo que incluye pistones de tipo Deso, que permite la adición de agua para la extracción con vapor, un generador de vacío, un condensador, un termómetro, y un manto calefactor.

Ejemplo 3: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario, seguido del refinado físico convencional

- 15 Una muestra del aceite de palma tratado con sal de amonio cuaternario del Ejemplo 1 se sometió a desgomado, blanqueamiento y desodorización usando las condiciones expuestas en la Tabla 1 anterior. Se determinaron los parámetros de calidad del aceite refinado, incluyendo el índice de fósforo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 a continuación, junto con los métodos de medida usados.

Ejemplo 4: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario, seguido de desodorización convencional solamente

- 20 Se repitió el Ejemplo 3, sin las etapas de blanqueamiento y desgomado. Se determinaron los parámetros de calidad para el aceite tratado con la sal de amonio cuaternario y desodorizado, incluyendo el índice de fósforo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 a continuación, junto con los métodos de medida usados.

Tabla 2

Medida	Unidad	Método	CPO	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Índice de Acidez	mg de KOH/g de aceite	DGF-C-V 2 (O6)	7,9	0,6	0,1	0,0	0,0
Contenido de FFA	% en peso		3,78	0,29	0,05	0,0	0,0
Índice de Fósforo	mg/kg	DIN EN 14107	-	-	1,1	0,5	2,6

Medida	Unidad	Método	CPO	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Contenido de diglicérido	% en peso	DGF-C-III 3c (10)	6,5	6,2	-	-	-
Contenido de monoglicérido	% en peso	DGF-C-III 3c (10)	0,4	0,4	-	-	-
3-MCPD-FA-Ester	mg/kg	DGF-C-VI 18, Teil A	0,2	0,1	2,8	0,5	0,5
GE-FA-Ester	mg/kg	DGF-C-VI 18, Teil B	0,1	0,1	23,9	1,9	2,7

Los resultados en la Tabla 2 ilustran las ventajas del tratamiento con la sal de amonio cuaternario como parte del procedimiento de refinado de la presente invención. Los resultados para el Ejemplo 1 (aceite tratado con sal de amonio cuaternario), en comparación con CPO, demuestran que el tratamiento con la sal de amonio cuaternario elimina una cantidad significativa de FFA, a la vez que tiene un impacto mínimo sobre el contenido de mono- y diglicérido del aceite. Los resultados para los Ejemplos 3 y 4 también demuestran que, cuando el tratamiento con la sal de amonio cuaternario es seguido de la desodorización, se elimina sustancialmente todo el FFA en el aceite.

Una comparación de los resultados de los Ejemplos 2, 3 y 4 también ilustra el beneficio del tratamiento con la sal de amonio cuaternario previniendo o reduciendo la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y ésteres de ácidos grasos de glicidilo en aceite de palma, como resultado del refinado físico subsiguiente. En el Ejemplo 2, que corresponde al refinado físico convencional de CPO que implica el desgomado, el blanqueamiento y la desodorización, la formación de éster de ácido graso de 3-MCPD es significativa – aumentando desde 0,2 mg/kg en CPO hasta 2,8 mg/kg en el aceite refinado. La formación de éster de ácido graso de glicidilo es también sustancial para este procedimiento de refinado convencional – aumentando desde 0,1 mg/kg en CPO hasta 23,9 mg/kg en el aceite refinado.

Por el contrario, cuando el tratamiento con la sal de amonio cuaternario se integra en el refinado físico convencional (Ejemplo 3), la formación de éster de ácidos grasos de 3-MCPD y de éster de ácidos grasos de glicidilo se reduce significativamente – aumentando desde 0,2 mg/kg en CPO hasta solamente 0,5 mg/kg en el aceite refinado -, a pesar de que se usa una temperatura de desodorización elevada convencional (260°C). En el Ejemplo 4, se emplea el tratamiento con sal de amonio cuaternario, y es seguido de la desodorización, sin que intervengan etapas de desgomado y de blanqueamiento. Para este ejemplo, también se observa una reducción similar en la formación de éster de ácidos grasos de 3-MCPD y de éster de ácidos grasos de glicidilo en el aceite refinado.

En el Ejemplo 3, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario es seguido de las etapas de desgomado, blanqueamiento y desodorización convencionales. En comparación, el procedimiento convencional del Ejemplo 2 difiere por la ausencia del tratamiento con la sal de amonio cuaternario. Sorprendentemente, el nivel de fósforo observado para el aceite del Ejemplo 3 es significativamente menor que el del Ejemplo 2 (0,5 mg/kg en comparación con 1,1 mg/kg). Esto demuestra que el tratamiento con la sal de amonio cuaternario contribuye a desgomar el aceite. En el Ejemplo 4, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario es seguido solamente de la desodorización, sin que intervenga ninguna etapa de desgomado o de blanqueamiento. Aunque el tratamiento con la sal de amonio cuaternario solo no es eficaz como etapa de desgomado convencional cuando se hace una comparación entre los índices de fósforo de los aceites de los Ejemplos 2 y 4 (1,1 mg/kg y 2,6 mg/kg respectivamente), el tratamiento con la sal de amonio cuaternario solo es capaz no obstante de producir un nivel satisfactorio de desgomado. Un nivel deseable de desgomado en el caso de aceite de palma refinado corresponde a una reducción en el índice de fósforo hasta 5 ppm o menos. Por lo tanto, un valor de 2,6 mg/kg (2,6 ppm) está bien dentro de una especificación típica. Esto demuestra que el tratamiento con la sal de amonio cuaternario es capaz de sustituir a una etapa de desgomado.

Ejemplo 5: Refinado físico convencional de aceite de palma bruto

Una muestra de CPO que tiene un contenido de FFA medido de 3,97% en peso se refinó mediante un procedimiento de refinado físico convencional que implica el desgomado, blanqueamiento y desodorización, usando las condiciones expuestas en la Tabla 1 anteriormente. Los parámetros de calidad se determinaron antes y después de refinar el aceite. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 más abajo, junto con los métodos de medida usados. También se llevaron a cabo ensayos sensoriales del aceite refinado en KIN GmbH Lebensmittel Institute, con un panel de cuatro examinadores que juzgan el color, sabor, aspecto y olor según el método BVL L 00.90-6 (publicado en la base de datos en línea gestionada por Beuth-Verlag: "Official Collection of Testing Methods according to § 64 LFGB, § 35 of the Draft Tobacco Regulation and pursuant to § 28b of the Genetic Engineering Act"). Los examinadores juzgan cada parámetro en una escala desde 1 a 5 (1/2 = no apto para el consumo, 3 = suficiente, 4 = bueno, 5 = excelente), y los valores medios y de la mediana del juicio se presentan como resultados finales para cada parámetro. Típicamente, para que una muestra de aceite se considere comercialmente aceptable, se necesita que los valores para cada parámetro sean 4 o 5. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 más abajo.

Ejemplo 6: Tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma bruto, seguido de una desodorización particularizada

Una muestra de 4 kg del mismo CPO como se usó en el Ejemplo 5 se calentó hasta 50°C en un baño de agua controlado termostáticamente, antes de añadirla a un reactor de tanque agitado en el que la temperatura del reactor se mantuvo a 50°C por medio de aceite calentado circulante. Entonces se introdujo en la vasija de reacción una cantidad estequiométrica de bicarbonato de colina (80% en peso en agua, suministrado por Sigma-Aldrich UK) con respecto al contenido de FFA del CPO, a un caudal de 1-2 ml por minuto. La mezcla se agitó a 500 min⁻¹ usando un agitador mecánico de cabeza durante 1 h. Después, la mezcla se centrifugó a 4000 min⁻¹ durante 3 minutos para separar una fase que comprende sales de FFA de amonio cuaternario y una fase de aceite de palma tratado. La fase oleosa separada se valoró, y se encontró que contiene 0,05% en peso de FFA.

El aceite de palma tratado se sometió entonces a una desodorización de dos etapas, la primera etapa a una temperatura de 240°C durante 10 minutos, y la segunda a una temperatura de 180°C durante 120 minutos (menor que una temperatura de desodorización convencional), operando ambas etapas a 0,2 a 0,3 kPa (2 a 3 mbares). No se llevaron a cabo etapas de desgomado o de blanqueamiento. Los parámetros de calidad se determinaron para el aceite de palma tratado antes y después de la desodorización. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 más abajo, junto con los métodos de medida usados. También se llevaron a cabo ensayos sensoriales del aceite tratado con sal de amonio cuaternario y desodorizado, en KIN GmbH Lebensmittel Institute, como se describe para el Ejemplo 5. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 más abajo.

Ejemplo 7: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario, seguido de desodorización particularizada

Se repitió la desodorización de dos etapas del ejemplo 6, pero la segunda etapa de desodorización se llevó a cabo con una temperatura de 200°C en lugar de 180°C.

Ejemplo 8: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario, seguido del refinado físico personalizado

Una muestra del aceite de palma tratado con sal de amonio cuaternario procedente del Ejemplo 6 se sometió a etapas de desgomado y de blanqueamiento como se expone en la Tabla 1 anterior, seguido de la desodorización de dos etapas del ejemplo 6.

Ejemplo 9: Tratamiento de aceite de palma bruto con sal de amonio cuaternario, seguido de refinado físico personalizado

Se repitió el Ejemplo 8, pero la segunda etapa de desodorización se llevó a cabo con una temperatura de 200°C en lugar de 180°C.

Tabla 3

Medida	Unidad	Método	CPO	Ej.5	Ej.6 ¹	Ej.6 ²	Ej.7	Ej.8	Ej.9
Índice de Acidez	mg de KOH/ g de aceite	DGF-C-V 2 (06)	8,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
Contenido de FFA	% en peso		3,97	0,0	0,05	0,05	0,0	0,05	0,0
Índice de Fósforo	mg/kg	DIN EN 14107	8,1	<0,5	2,1	1,3	1,6	<0,5	<0,5
Contenido de diglicérido	% en peso	DGF-C-III 3c (10)	6,4	-	5,7	-	-	-	-
Contenido de monoglicérido	% en peso	DGF-C-III 3c (10)	0,4	-	0,4	-	-	-	-
3-MCPD-FA-Ester	mg/kg	DGF-C-VI 18, Teil A	-	0,8	-	0,3	0,3	0,4	0,3
GE-FA-Ester	mg/kg	DGF-C-VI 18, Teil B	-	41,3	-	0,2	0,4	2,3	2,5
Color	-	Lovibond, AOCS RY, 1"	-	1,0	-	1,5	1,5	0,2	0,1

1 = Aceite tratado con sal de amonio cuaternario antes de la desodorización;

2 = Aceite tratado con sal de amonio cuaternario tras la desodorización.

Tabla 4

	Color	Aspecto	Olor	Sabor	Global
Ejemplo 5 (valores medios / de la mediana)	4,8 / 5	4,8/5	4,3 / 4	4,3/4	Bueno a excelente
Ejemplo 6 (valores medios / de la mediana)	3,3 / 3	3,5/5	3,3/3	2,8/2,5	Suficiente
Ejemplo 7 (valores medios / de la mediana)	3,5 / 3,5	3,5/3,5	2,0 / 2,0	3,0 / 3,0	No apto para el consumo
Ejemplo 8 (valores medios / de la mediana)	5,0 / 5,0	5,0 / 5,0	4,5/4,5	4,8/5,0	Excelente
Ejemplo 9 (valores medios / de la mediana)	3,8 / 4,0	5,0 / 5,0	3,5/3,5	3,8/3,5	Suficiente a bueno

Los resultados en las Tablas 3 y 4 ilustran adicionalmente las ventajas del tratamiento con la sal de amonio cuaternario como parte del procedimiento de refinado de la presente invención. Al igual que con los resultados proporcionados en la Tabla 2, la Tabla 3 muestra que el tratamiento con la sal de amonio cuaternario es capaz de reducir sustancialmente la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanol y de ésteres de ácidos grasos de glicidilo en aceite de palma durante un refinado físico subsiguiente. Esto se puede observar claramente a partir de una comparación de los contenidos de éster de ácidos grasos de cloropropanol y de éster de ácidos grasos de glicidilo de los aceites de los Ejemplos 6 a 9 con el aceite del Ejemplo 5, que corresponde al refinado físico convencional.

La Tabla 3 también demuestra que las etapas de desgomado y/o blanqueamiento también pueden tener un efecto significativo sobre la formación de ésteres de ácidos grasos de glicidilo tras la desodorización. Por ejemplo, cuando las etapas de desgomado y de blanqueamiento se incluyen como parte del procedimiento de refinado (Ejemplos 8 y 9), el contenido de ésteres de ácidos grasos de glicidilo está próximo a un orden de magnitud mayor que para los procedimientos de refinado en los que no se incluyen estas etapas (Ejemplos 6 y 7). Esto puede ser un resultado de cambios en la actividad protónica del aceite tras estas etapas del procedimiento. De este modo, cuando estas etapas se pueden sustituir al menos parcialmente, o incluso totalmente, por el tratamiento con la sal de amonio cuaternario, entonces se puede potenciar aún más la reducción en la formación de ésteres de ácidos grasos de glicidilo. Como alternativa, las etapas de blanqueamiento y/o desgomado se pueden implementar antes del tratamiento con la sal de amonio cuaternario, de manera que se pueda eliminar el impacto negativo que tienen estas etapas con respecto a la formación de éster de ácidos grasos de glicidilo antes del tratamiento a temperatura elevada en la desodorización subsiguiente.

Los resultados en la Tabla 4 indican que cuando el tratamiento con la sal de amonio cuaternario se integra en un procedimiento de refinado físico, que incluye el desgomado y el blanqueamiento, aunque con una etapa de desodorización de menor temperatura (Ejemplos 8 y 9), entonces los resultados oscilan de suficientes a excelentes. La primera etapa de mayor temperatura de la desodorización de dos etapas está destinada a llevar a cabo la mayoría de la despigmentación del aceite. La reducción de la temperatura de desodorización hasta 200°C en la segunda etapa (Ejemplo 9) da como resultado una puntuación más baja en el olor del aceite refinado en comparación con el refinado físico convencional, que incluye una desodorización a temperatura elevada de una sola etapa (Ejemplo 5). Sin embargo, se obtuvieron sorprendentemente resultados sensoriales superiores cuando la temperatura de la segunda etapa de la desodorización de dos etapas se redujo aún más hasta 180°C tras el tratamiento con la sal de amonio cuaternario, el desgomado y el blanqueamiento (Ejemplo 8). El tratamiento con la sal de amonio cuaternario, que forma parte del procedimiento de la invención, ofrece así la posibilidad de reducir las temperaturas de desodorización para reducir el gasto energético del procedimiento de refinado, a la vez que todavía proporciona un producto con cualidades olfativas adecuadas.

Cuando el tratamiento con la sal de amonio cuaternario también sustituye efectivamente a las etapas de desgomado y blanqueamiento, las cualidades sensoriales del aceite pueden no ser satisfactorias a no ser que se incorpore una etapa de desodorización a temperatura elevada prolongada convencional, como se sugiere por los resultados para los Ejemplos 6 y 7 en la Tabla 4. Sin embargo, nuevamente se puede observar que los resultados sensoriales para el Ejemplo 6 con la menor temperatura de desodorización de 180°C fueron de hecho mejores (y suficientes para el consumo) cuando se compararon con el Ejemplo 7, en el que se usó una mayor temperatura de desodorización de 200°C. Esto sugiere que otros factores pueden afectar al balance de los compuestos olorosos, por ejemplo aldehídos y cetonas, en las temperaturas de desodorización menores.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para refinar aceite de glicérido, que comprende las etapas de:

(i) poner en contacto el aceite de glicérido con un líquido que comprende una sal básica de amonio cuaternario, para formar un aceite de glicérido tratado; en el que la sal básica de amonio cuaternario comprende un anión básico que se selecciona de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión de amonio cuaternario;

(ii) separar el aceite de glicérido tratado de una sal que comprende el catión de amonio cuaternario tras poner en contacto el aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario; y

(iii) someter el aceite de glicérido tratado, tras la etapa de separación, a al menos una etapa de refinado adicional.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la al menos una etapa de refinado adicional se selecciona de: desgomado, blanqueo, winterización, despigmentación y desodorización, preferiblemente en el que la al menos una etapa de refinado adicional comprende una desodorización.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la al menos una etapa de refinado adicional comprende una etapa de desodorización, que implica preferiblemente la extracción con vapor, realizada a una temperatura de 160 a 270°C, preferiblemente a una temperatura de 160°C a 240°C, más preferiblemente a una temperatura de 170°C a 190°C.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además al menos una etapa de refinado adicional del aceite de glicérido que se realiza antes del tratamiento con la sal básica de amonio cuaternario en la etapa (i), preferiblemente en el que la al menos una etapa de refinado adicional se selecciona de blanqueamiento y/o desgomado.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la al menos una etapa de refinado adicional es una etapa de blanqueamiento con tierra blanqueante.

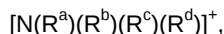
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende una etapa de desodorización, y el procedimiento no comprende una etapa de desgomado ni/o blanqueo.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal que se separó en la etapa (ii) comprende aniones cloruro.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sal que se separó en la etapa (ii) comprende un anión de un ácido graso libre.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de puesta en contacto se realiza a una temperatura menor que 80°C, preferiblemente de 25 a 65°C, más preferiblemente de 35 a 55°C.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión de amonio cuaternario se selecciona de:



en el que R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan, cada uno independientemente, de alquilo de C_1 a C_8 , en el que uno o más de R^a , R^b , R^c y R^d pueden estar opcionalmente sustituidos en átomos de carbono que no están enlazados al átomo de nitrógeno con uno a tres grupos seleccionados de: alcoxi de C_1 a C_4 , alcoxi-alcoxi de C_2 a C_8 , cicloalquilo de C_3 a C_6 , -OH, -SH, -CO₂R^e, y -OC(O)R^e, en el que R^e es alquilo de C_1 a C_6 ,

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que R^a , R^b , R^c y R^d se seleccionan, cada uno independientemente, de alquilo de C_1 a C_4 , en el que al menos uno de R^a , R^b , R^c o R^d está sustituido en cada ocasión con un único grupo -OH.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catión de amonio cuaternario es colina: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión básico se selecciona de alquilcarbonato, hidrogenocarbonato y carbonato, preferiblemente en el que el anión básico es hidrogenocarbonato.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que la sal de amonio cuaternario que se puso en contacto en la etapa (i) es bicarbonato de colina: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH HOCOO⁻.

15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el anión básico se selecciona de hidróxido y alcóxido, preferiblemente en el que el anión básico es hidróxido.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que la sal básica de amonio cuaternario que se puso en contacto en la etapa (i) es hidróxido de colina: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH OH}^-$.
17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario comprende un disolvente, y la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido es 15% en peso a 90% en peso, preferiblemente en el que el disolvente es un disolvente acuoso.
18. Un procedimiento según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que el líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario comprende un disolvente, preferiblemente un disolvente acuoso, y en el que la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido es 50% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 75% en peso a 85% en peso.
19. Un procedimiento según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, en el que el líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario comprende un disolvente, preferiblemente un disolvente acuoso, y en el que la concentración de sal de amonio cuaternario en el líquido es 15% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 40% en peso a 50% en peso.
20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite de glicérido es un aceite vegetal, preferiblemente en el que el aceite vegetal se selecciona de aceite de coco, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos; y más preferiblemente, en el que el aceite vegetal es aceite de palma.
21. Uso de la puesta en contacto de un aceite de glicérido con una sal básica de amonio cuaternario para prevenir o reducir la formación de ésteres de ácidos grasos de cloropropanoles y/o glicidol al calentar el aceite de glicérido; en el que la sal básica de amonio cuaternario comprende un anión básico seleccionado de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, hidrogenocarbonato, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión de amonio cuaternario.
22. Un uso según la reivindicación 21, en el que la puesta en contacto se lleva a cabo antes de calentar el aceite de glicérido hasta una temperatura mayor que 100°C.
23. Un uso según la reivindicación 21 o 22, en el que el aceite de glicérido es como se define en la reivindicación 20.
24. Un uso según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en el que la sal básica de amonio cuaternario es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16.