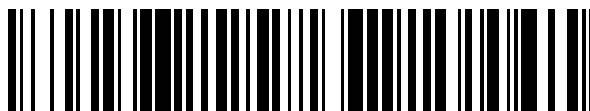


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 718**

51 Int. Cl.:

**C11B 3/06** (2006.01)

**C11B 3/14** (2006.01)

**C11B 3/00** (2006.01)

**C11B 3/12** (2006.01)

**C11B 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/EP2016/061965**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16189115**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16727383 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3303531**

54 Título: **Proceso para eliminar metal de un aceite de glicérido que contiene metal que comprende un tratamiento con sal básica de amonio cuaternario**

30 Prioridad:

**27.05.2015 EP 15169317**

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

**18.10.2019**

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 2 727 718 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

Proceso para eliminar metal de un aceite de glicérido que contiene metal que comprende un tratamiento con sal básica de amonio cuaternario.

5 La presente invención se refiere a un proceso para eliminar metal procedente de aceite de glicérido que contiene metal, y la integración de este proceso en el refinado de un aceite de glicérido. La presente invención también se refiere al uso de poner en contacto un aceite de glicérido con una sal básica de amonio cuaternario para reducir el contenido en metal del aceite de glicérido.

10 Hay una plétora de aceites de glicérido que pueden extraerse de fuentes naturales para el consumo humano o animal, o para otros usos domésticos y comerciales, que incluyen la producción de biodiesel. Dichos aceites de glicérido incluyen, por ejemplo, aceites vegetales, aceites marinos y grasas y aceites animales. Típicamente, es necesario que los aceites de glicérido se sometan al refinado antes de su uso, que puede variar dependiendo del aceite particular y el nivel y naturaleza asociados de cualquier contaminación después de la extracción.

15 El aceite de palma, por ejemplo, es un aceite vegetal derivado principalmente del fruto de palmas de aceite y está compuesto de un número de ácidos grasos, que incluyen ácidos palmítico y oleico, que están esterificados con glicerol. El aceite de palma tiene numerosas aplicaciones y está normalmente asociado con el uso en biodiesel además de en la preparación de alimentos o como un aditivo alimentario, mientras que se ha encontrado también el uso como un aditivo en cosmética y productos de limpieza. Se sabe que el aceite de palma crudo contiene vitamina E y es también una de las fuentes vegetales naturales más ricas en carotenos, asociadas con actividades de provitamina A, que ha visto al aceite de palma usado también como una fuente de antioxidantes.

20 El aceite de palma contiene una gran cantidad de grasas altamente saturadas, tiene una alta estabilidad oxidativa y es bajo de forma natural bajo en colesterol y, parcialmente debido a su bajo coste, se usa cada vez más en la industria alimentaria como un sustituto para las grasas trans-insaturadas en ciertos productos alimentarios procesados. Sin embargo, como con otros aceites de glicérido, para volverse comestible el aceite de palma crudo debe someterse a un proceso de refinado para eliminar componentes indeseados. El aceite de palma crudo comprende mono-, di- y tri-glicéridos, carotenos, esteroides, además de ácidos grasos libres (AGL), que no están esterificados con glicerol. El AGL lleva a la degradación del aceite y un aumento en rancidez y es por consiguiente uno de un número de componentes que el proceso de refinado busca eliminar.

30 Otros contaminantes de aceite de palma que el proceso de refinado busca eliminar son metales contaminantes. Uno de los contaminantes metálicos más comunes del aceite de glicérido crudo es hierro, que se piensa que procede de la maquinaria y los tanques usados en su procesado y almacenaje. El cloruro de hierro [III] se usa también como un coagulante en los tratamientos de agua que puede también absorberse durante el desarrollo de la planta. Se sabe también que el aceite de glicérido crudo tiene cantidades apreciables de metales de sodio, potasio, calcio, magnesio, cromo, níquel y aluminio. En lo que a aceites vegetales respecta, el potasio, calcio y magnesio se conocen por ser los constituyentes metálicos más abundantes en el material vegetal.

35 El contenido metálico del aceite de glicérido puede tener un impacto significativo sobre sus propiedades organolépticas y su estabilidad de almacenaje. Por ejemplo, los contaminantes metálicos, particularmente el hierro, pueden provocar el oscurecimiento del aceite durante la desodorización e incluso pequeñas cantidades de hierro pueden reducir significativamente la estabilidad del aceite (International Journal of Energy and Environment (IJE), 2011, 2, 671-676). Se ha presentado que todos de hierro, cobre, cobalto, níquel y manganeso tienen propiedades pro-oxidantes y contribuyen al deterioro oxidativo del aceite de glicérido. Mientras, los metales tales como mercurio, plomo, cadmio y cromo se conocen por sus toxicidades.

40 Se sabe bien que el aceite de glicérido también puede usarse para la producción de biodiesel usando un proceso de transesterificación por el que los componentes de triglicérido del aceite se convierten en metilésteres de ácido graso (MEAG) mediante el contacto con un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación. Los contaminantes metálicos en el aceite pueden tener un efecto nocivo en el rendimiento del catalizador de transesterificación y es típicamente necesario reducir la concentración de los iones de metal de transición en el aceite a menos de 1 mg/kg antes del uso en los procesos de producción de biodiesel.

En consecuencia, ha habido un interés creciente en la eliminación de contaminantes de ión metálico del aceite de glicérido para aplicaciones alimentarias y de biodiesel similares.

50 Como parte de un proceso de refinado típico, el aceite de glicérido crudo se somete a desgomado a través del lavado con agua y/o tratamiento con ácido fosfórico acuoso y/o ácido cítrico acuoso. El lavado con agua elimina los fosfátidos hidratables mientras que el tratamiento con ácido se usa para eliminar componentes fosfolipídicos no hidratables. La etapa de desgomado elimina fuentes de fósforo como resultado de la eliminación de componentes fosfolipídicos. El desgomado puede también eliminar simultáneamente iones metálicos del aceite que forman sales de ácido fosfatídico en los fosfátidos no hidratables. El refinado de aceite comestible también incluye típicamente el blanqueo con tierra o arcilla de blanqueo para reducir el contenido de cuerpos de color, que incluyen clorofila, jabón y gomas residuales, y productos de oxidación. El proceso de blanqueo es también capaz de absorber y extraer

metales traza. Sin embargo, tanto el desgomado como el blanqueo pueden no ser capaces de reducir el contenido de contaminantes metálicos suficientemente para todos los propósitos.

5 El documento US 6.407.271 describe un proceso para eliminar fosfolípidos y/o metales polivalentes del aceite vegetal emulsionando el aceite con una disolución acuosa de una sal de un ácido policarboxílico, preferiblemente EDTA tetrasódico, para formar una suspensión fina de micelas, seguido por centrifugado o ultrafiltración. La sal de EDTA se dice que quelata cationes polivalentes metálicos (p.ej., Fe(II), Fe(III), Ca(II) y Mg (II)) para formar complejos que son más estables que las sales de los cationes metálicos y ácido fosfátido o ácidos fosfórico o cítrico usados en el desgomado.

10 El documento WO 1994/021765 describe un proceso para neutralizar simultáneamente AGL en aceites de glicérido y eliminar contaminantes que incluyen metales traza. El aceite se pone en contacto con un silicato de metal alcalino sólido, tal como pentahidrato de metasilicato sódico y polisilicato sódico anhidro, antes de calentar y filtrar.

15 El documento WO 2012/004810 describe un proceso para eliminar metales en aceites y grasas mediante el tratamiento con arcilla seguido por una resina de intercambio iónico. Este proceso depende tanto del adsorbente como de materiales de resina que aumenta los costes tanto de materiales como de equipo asociados con el proceso de refinado, particularmente si las etapas de regeneración se integran en el proceso para reciclar arcilla y/o resina de intercambio iónico.

20 Las técnicas de extracción líquido-líquido con disolventes polares se han descrito anteriormente como tratamientos de aceite para aceites de glicérido, por ejemplo para la eliminación de AGL, operando en base a las diferencias de solubilidad del contaminante y el aceite que lleva a cabo la separación mediante el reparto selectivo en una fase disolvente particular. Meirelles et al., Recent Patents on Engineering 2007, 1, 95-102, da una visión de conjunto de dichos enfoques para la desacidificación de aceites vegetales. Se considera generalmente que los métodos de extracción líquido-líquido son ventajosos en base a que pueden realizarse a temperatura ambiente, no generan productos de desecho y se benefician de bajas pérdidas de aceite neutro. Sin embargo, Meirelles *et al.* observan que hay costes de capital significativos asociados con la implementación de un proceso de extracción líquido-líquido y quedan dudas en cuanto a los beneficios totales. Además, los disolventes polares usados en estas técnicas de extracción líquido-líquido son capaces a menudo de eliminar también mono- y di-glicéridos del aceite además de AGL, que puede no ser deseable.

30 Los líquidos iónicos han recibido alguna atención como disolventes potenciales para extracciones. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005, 80, 1089-1096 da una visión de conjunto de aplicaciones recientes de líquidos iónicos como disolventes en extracciones de una variedad de sustancias, incluyendo iones metálicos. Sin embargo, las extracciones de ión metálico están limitadas a casos donde los iones metálicos se extraen de una fase acuosa en una fase líquida iónica inmiscible, al contrario que la extracción a partir de una fase oleosa. Se presenta que la extracción puede incorporar el uso de un extractante/ligando/quelante metálico disuelto en la fase líquida iónica. Más recientemente, se han desarrollado líquidos iónicos con tareas específicas ("LITE") que incorporan un grupo funcional que liga al metal. Por ejemplo, se sugiere que los LITE que contienen cadenas laterales de derivados de tiourea y urea podrían aumentar dramáticamente el reparto de  $Hg^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  desde una fase acuosa.

40 J. Phys. Chem. B 2006, 110, 20978-20992 describe ciertos LITE basados en betaína bis(trifluorometilsulfonil)imida protonada para usar en la solubilización de óxidos metálicos. Se describe un experimento típico en que el óxido metálico se disuelve en una mezcla de bis(trifluorometilsulfonil)imida de betainio y agua. La presencia de agua se dice que facilita la disolución del óxido metálico en el líquido iónico. Esta forma de extracción corresponde al reparto selectivo de óxido metálico en una fase líquida iónica distinta desde una fase acuosa. Se dice que la disolución del óxido metálico en la fase líquida iónica forma un complejo metálico de betaína bis(trifluorometilsulfonil)imida protonada que puede descomponerse posteriormente mediante tratamiento con un ácido acuoso para regenerar el líquido iónico. Se dice que este tratamiento solo es práctico para extraer óxidos metálicos y no otros compuestos que contienen metal o iones metálicos libres. Además, nada indica que el líquido iónico sea adecuado para extraer óxidos metálicos de una fase oleosa.

50 Un problema con el uso de los LITE para la extracción es que su uso está limitado en base a la especie que se va a extraer, la naturaleza de la fase fluida desde la que tiene lugar la extracción y el potencial para interacciones indeseadas con otras especies presentes en la fase fluida, particularmente aquellas que tienen grupos funcionales lábiles. El comportamiento de la fase de bis(trifluorometilsulfonil)imida de betainio descrita anteriormente se sabe también que es dependiente tanto del pH como de la temperatura. Como resultado, la capacidad del bis(trifluorometilsulfonil)imida de betainio de complejar óxido metálico puede estar obstaculizada por la presencia de especies ácidas. Se sabe que el aceite de glicérido tiene un contenido variable de AGL, dependiendo del grado de su refinado, que puede tener un impacto significativo en la actividad de protones del aceite. Esto también puede afectar a la capacidad de los metales para extraerse del aceite.

55 Permanece la necesidad de un proceso alternativo para eliminar metales del aceite de glicérido que pueda integrarse en los procesos de refinado de aceite de glicérido convencionales y sea capaz de proporcionar productos de aceite de glicérido refinado de alto valor, mientras se maximizan los ahorros de energía asociados con el refinado.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que las sales básicas de amonio cuaternario que comprenden un anión básico pueden utilizarse de forma ventajosa para la extracción de metales del ácido de glicérido, cuyo tratamiento puede también integrarse fácilmente en un proceso de refinado de glicérido. Las sales básicas de amonio cuaternario son particularmente útiles para extraer cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre y son útiles por lo tanto para prevenir la degradación oxidativa de un aceite de glicérido promovida por impurezas de estos metales.

Además, el tratamiento de aceite de glicérido con un líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario se ha encontrado que elimina al menos parcialmente pigmentos y compuestos odoríferos que se eliminan típicamente en una etapa de blanqueo separada y una etapa de desodorización a alta temperatura (por ejemplo, 240°C a 270°C) respectivamente durante los procesos de refinado convencionales. El tratamiento con un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se ha encontrado también que desgoma al menos parcialmente el 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 temperaturas más bajas y/o periodos de tiempo más cortos en una etapa de desodorización posterior. Esto tiene la ventaja de reducir las necesidades de energía y costes de materiales asociados con el proceso de refinado que comprende una etapa de eliminación de metal con una sal básica de amonio cuaternario.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para eliminar el metal de un aceite de glicérido que contiene metal que comprende las etapas de:

(i) poner en contacto un aceite de glicérido, que comprende al menos un metal del grupo que consiste en cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, con un líquido que comprende una sal básica de amonio cuaternario para formar un aceite de glicérido tratado; en el que dicho aceite de glicérido contiene dichos metales en una cantidad total de 10 mg/kg a 10.000 mg/kg, y en el que la sal básica de amonio cuaternario comprende un anión básico seleccionado de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, carbonato de hidrógeno, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión de amonio cuaternario; y

(ii) separar el aceite de glicérido tratado de una sal que comprende el catión de amonio cuaternario después de poner en contacto el aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario, proporcionando un aceite de glicérido tratado que contiene una cantidad reducida de dichos metales en comparación con el aceite de glicérido contactado en la etapa (i).

La concentración total de los metales especificados en el aceite de glicérido anterior al contacto en la etapa (i) es preferiblemente de 50 mg/kg a 5.000 mg/kg, más preferiblemente 100 mg/kg a 2.000 mg/kg.

El tratamiento con sal básica de amonio cuaternario según el proceso de la presente invención puede aplicarse de forma adecuada al aceite de glicérido que contiene metal crudo que no se ha sometido a ninguna etapa de refinado previa. De forma alternativa, el proceso anterior puede aplicarse al aceite de glicérido que contiene metal que se ha sometido a una o más etapas de refinado adicionales antes del tratamiento con la sal básica de amonio cuaternario.

El tratamiento con sal básica de amonio cuaternario puede integrarse por lo tanto en un proceso de refinado de aceite de glicérido en varias etapas. Por ejemplo, el tratamiento puede implementarse en una etapa que precede a la exposición a altas temperaturas de manera que reduce la cantidad de contaminantes metálicos, particularmente hierro, que llevaría de otra forma al oscurecimiento del aceite de glicérido e impactaría de forma negativa a las propiedades organolépticas. De forma alternativa, el tratamiento puede implementarse hacia el final del proceso de refinado como un medio para reducir el nivel de contaminantes metálicos después del contacto con recipientes metálicos o maquinaria asociada con el procesado donde el lixiviado de metal al aceite, particularmente a alta temperatura, puede ser probable. Esta flexibilidad hace al tratamiento con sal básica de amonio cuaternario de acuerdo con la presente invención particularmente atractivo para la integración en procesos y sistemas de refinado pre-existentes.

Por consiguiente, en otro aspecto, el proceso de la presente invención comprende preferiblemente una etapa adicional de:

(iii) someter al aceite de glicérido tratado después de la etapa de separación (ii) a al menos una etapa de refinado adicional.

El término "aceite de glicérido" usado en la presente memoria se refiere a un aceite o grasa que comprende triglicéridos como el componente principal del mismo. Por ejemplo, el componente de triglicéridos puede ser al menos el 50% en peso del aceite de glicérido. El aceite de glicérido puede incluir también mono- y/o di-glicéridos. Preferiblemente, el aceite de glicérido se obtiene al menos parcialmente desde una fuente natural (por ejemplo, una fuente vegetal, animal o de pescado/crustáceos) y es además preferiblemente comestible. Los aceites de glicérido incluyen aceites vegetales, aceites marinos y aceites/grasas animales que típicamente también incluyen componentes fosfolípidos en su forma cruda.

Los aceites vegetales incluyen aceites de todas las plantas, frutos secos y semillas. Ejemplos de aceites vegetales adecuados que pueden ser útiles en la presente invención incluyen: aceite de acai, aceite de almendras, aceite de haya, aceite de anacardo, aceite de coco, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de

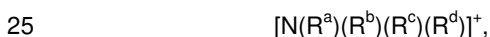
- semilla de pomelo, aceite de semilla de uva, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de limón, aceite de nuez de macadamia, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de naranja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de pecana, aceite de piñón, aceite de pistacho, aceite de semilla de amapola, aceite de canola, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de semilla de soja, aceite de girasol, aceite de nuez y aceite de germen de trigo. Los aceites vegetales preferidos son los seleccionados de aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de semilla de soja y aceite de girasol. Lo más preferiblemente, el aceite vegetal es aceite de palma.
- Los aceites marinos adecuados incluyen aceites derivados de los tejidos del pescado azul o los crustáceos (p.ej., krill) y aceites derivados de algas. Ejemplos de aceites/grasas animales adecuados incluyen grasa de cerdo (manteca), grasa de pato, grasa de oca, aceite de sebo y mantequilla.
- Los AGL que pueden estar presentes en los aceites de glicérido incluyen AGL monoinsaturados, poliinsaturados y saturados. Ejemplos de AGL insaturados incluyen: ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vacénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido  $\alpha$ -linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúcico y ácido docosahexaenoico. Ejemplos de AGL 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 usado 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 semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de semilla de soja y aceite de girasol. Lo más preferiblemente, el aceite vegetal es aceite de palma.
- El término "aceite de palma" usado en la presente memoria incluye un aceite derivado al menos parcialmente de un árbol del género *Elaeis*, que forma parte del género *Arecaceae*, y que incluye las especies *Elaeis guineensis* (palma de aceite africana) y *Elaeis oleifera* (palma de aceite americana), o híbridos de los mismos. La referencia al aceite de palma en la presente memoria incluye también por lo tanto aceite de palmiste. El aceite de palma que se trata de acuerdo con el proceso de la invención puede estar crudo o no crudo (es decir, al menos parcialmente refinado). Como tal, la referencia al aceite de palma en la presente memoria incluye además aceite de palma fraccionado, por ejemplo estearina de aceite de palma o fracciones de oleína de aceite de palma.
- El término "crudo" usado en la presente memoria en referencia al aceite de glicérido quiere decir aceite de glicérido que no se ha sometido a las etapas de refinado después de la extracción de aceite. Por ejemplo, el aceite de glicérido crudo no se habrá sometido al desgomado, desacidificación, winterización, blanqueo, despigmentación o desodorización. "Refinado" usado en la presente memoria en referencia al aceite de glicérido quiere decir un aceite de glicérido que se ha sometido a una o más etapas de refinado, tal como desgomado, desacidificación, winterización, blanqueo, despigmentación y/o desodorización.
- El término "metal" usado en la presente memoria en referencia al aceite de glicérido que contiene metal se refiere a compuestos o complejos que contienen metal, además de iones metálicos libres. Los compuestos que contienen metal incluyen sales metálicas, óxidos metálicos o sulfuros metálicos y similares, mientras que los complejos metálicos incluyen, por ejemplo, complejos de coordinación.
- El proceso de la invención puede eliminar metales adicionales además de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, cuyos metales pueden incluir metales alcalinos (tales como sodio y potasio), metales alcalinotérreos (tales como magnesio y calcio), metales de transición adicionales (tales como zinc, cadmio y mercurio) y metales de post-transición (tales como aluminio, estaño y plomo).
- Cuando se hace referencia en la presente memoria a una "sal que comprende el catión de amonio cuaternario" en la etapa (ii), se refiere a una sal que deriva de la sal de amonio cuaternario contactada en la etapa (i), al menos por medio del catión de amonio cuaternario presente en la sal separada en la etapa (ii). En algunos ejemplos, el aceite de glicérido contiene AGL 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 contactada en la etapa (i), en otras palabras la sal separada en la etapa (ii) es la misma que la sal contactada en la etapa (i).
- El término "catión de amonio cuaternario" usado en la presente memoria se refiere a un catión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que porta una carga eléctrica positiva, cuyo átomo de nitrógeno está unido solo a átomos de carbono. El átomo de nitrógeno puede estar saturado, estando unido a cuatro átomos de carbono mediante enlaces sencillos, o puede estar insaturado, estando unido a dos átomos de carbono mediante enlaces sencillos y a un tercer átomo de carbono mediante un doble enlace. Cuando el átomo de nitrógeno está insaturado, puede ser parte de un anillo heteroaromático, tal como un catión imidazolio. Cuando el átomo de nitrógeno está saturado, puede ser parte de un anillo alicíclico, tal como un catión pirrolidinio o piperidinio. Preferiblemente, el

átomo de nitrógeno está unido a cuatro grupos hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos o no sustituidos, que pueden portar sustituyentes adicionales en los átomos de carbono que no están unidos al átomo de nitrógeno que porta una carga eléctrica positiva. El término "grupo hidrocarbilo" se refiere a un radical univalente derivado de un hidrocarburo y puede incluir grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino o arilo.

- 5 La sal de amonio cuaternario a la que se hace referencia en la presente memoria se proporciona en forma de un líquido que comprende la sal. La sal de amonio cuaternario no es volátil y existe solo 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 contactado en la etapa (i) puede consistir esencialmente en el líquido iónico o comprender el líquido iónico y uno o más co-disolventes. Co-disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como co-disolventes acuosos o alcohólicos, por ejemplo, agua, metanol, etanol o mezclas de los mismos.

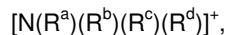
- 15 El término "líquido iónico" como se usa en la presente memoria se refiere a un líquido que es capaz de producirse fundiendo una sal, y cuando lo producido así consiste solamente en iones. Un líquido iónico puede formarse a partir de una sustancia homogénea que comprende una especie de catión y una especie de anión, o puede estar compuesto de más de una especie de catión y/o más de una especie de anión. Por consiguiente, 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. Aún más, un líquido iónico puede estar compuesto de más de una especie de catión y más de una especie de anión. El término "líquido iónico" incluye compuestos que tienen tanto altos puntos de fusión como compuestos que tienen bajos puntos de fusión, p.ej., a o por debajo de la temperatura ambiente. El líquido iónico preferiblemente tiene un punto de fusión de menos de 200°C, más preferiblemente menos de 100°C y lo más preferiblemente menos que 30°C.

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



En el que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, en el que uno o más de R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> pueden estar opcionalmente sustituidos en átomos de carbono que no están unidos al átomo de nitrógeno mediante uno a tres grupos seleccionados de: alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, alcoxi-alcoxi C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, -OH, -SH, -CO<sub>2</sub>R<sup>e</sup> y -OC(O)R<sup>e</sup>, donde R<sup>e</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo mediante uno a tres grupos -OH.

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



- 35 en el que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, que incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo, en el que al menos uno de R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> o R<sup>d</sup> está sustituido cada uno por un único grupo -OH. R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> o R<sup>d</sup> sustituidos son preferiblemente 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-hidroximetiletilo.

Lo más preferiblemente, el catión de amonio cuaternario es colina: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

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

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

- 45 Cuando se selecciona el anión básico a partir de un 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 no está sustituido. En otra realización preferida, el grupo alquilo no está ramificado. El grupo alquilo puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente forman 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alquilo puede seleccionarse por consiguiente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y/o decilo. Se entenderá que también pueden usarse grupos alquilo ramificados tales como isopropilo, isobutilo, sec-butilo y/o terc-butilo. Se prefieren especialmente metilo, etilo, propilo y butilo. En una realización preferida adicional, el grupo alquilo se selecciona de metilo y etilo.

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, lo más preferiblemente el anión básico es lisinato.

- Se apreciará que para que el aceite de glicérido obtenido directamente a partir del proceso de la invención sea apto para el consumo, la sal de amonio cuaternario usada para contactar con el aceite en la etapa (i), además de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separado en la etapa (ii), debería tener poca o ninguna toxicidad y/o ser fácilmente y esencialmente separable del aceite tratado. Una sal de amonio cuaternario que comprende un
- 5 catión de colina es particularmente adecuada para usar con el proceso 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 toxicidad particularmente baja y 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 proceso de la presente invención.
- 10 Por consiguiente, en realizaciones particularmente preferidas de la presente invención la sal de amonio cuaternario se selecciona de bicarbonato de colina:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH HOCOO}^-$ ; alquilcarbonato de colina:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH ROCOO}^-$  donde R es un grupo alquilo; o hidróxido de colina:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH OH}^-$ .
- Las sales de amonio cuaternario que comprenden un anión básico seleccionado de serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato son también particularmente adecuadas en el proceso de la
- 15 presente invención debido a la toxicidad particularmente baja de estos derivados de aminoácido.
- En las realizaciones más preferidas de la presente invención, la sal de amonio cuaternario es bicarbonato de colina:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH HOCOO}^-$ .
- La sal de amonio cuaternario usada en la etapa de contacto (i), además de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separado en la etapa (ii), tiene preferiblemente baja solubilidad en aceite y preferentemente se reparte en una fase no oleosa, tal como una fase acuosa, facilitando su eliminación del aceite tratado. Más
- 20 preferiblemente, la sal de amonio cuaternario es inmisible con el aceite. Por inmisible con el aceite se entiende 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 preferiblemente, menos de 10 mg/kg, por ejemplo, menos de 5 mg/kg de sal de amonio cuaternario.
- 25 La solubilidad de la sal de amonio cuaternario puede también hacerse a medida de manera que la sal de amonio cuaternario sea o bien insoluble o soluble en agua. Por insoluble en agua se entiende que la sal de amonio cuaternario tenga 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 preferiblemente, menos de 10 mg/kg, por ejemplo, menos de 5 mg/kg. Preferiblemente, sin embargo, la sal de amonio cuaternario es miscible con agua.
- 30 En realizaciones preferidas, el catión de amonio cuaternario se selecciona para proporcionar sales de ácido graso de bajo punto de fusión con ácidos grasos  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{18}$  lineales. Los cationes de amonio cuaternario particularmente preferidos forman sales con dichos ácidos grasos que tienen puntos de fusión de menos de  $100^\circ\text{C}$ . Dichas sales pueden separarse convenientemente durante la etapa de separación (ii) mediante técnicas de separación líquido-líquido tratadas a continuación.
- 35 De forma adecuada, la etapa de contacto (i) del proceso de la presente invención se realiza a una temperatura de menos de  $80^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 25 a  $65^\circ\text{C}$ , más preferiblemente de 35 a  $55^\circ\text{C}$ , por ejemplo,  $40^\circ\text{C}$ . Como se apreciará, cuando el aceite de glicérido es semi-sólido a temperatura ambiente, son preferibles mayores temperaturas de manera que el aceite de glicérido está en una forma líquida para ponerse en contacto con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario. De forma adecuada, la etapa de contacto (i) se realiza a una presión
- 40 de 0,1 MPa a 10 MPa (1 bar a 100 bar).
- En algunas realizaciones, la etapa de contacto puede realizarse poniendo en contacto aceite de glicérido con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario en un recipiente en el que la mezcla resultante se agita usando, por ejemplo, un agitador mecánico, un agitador ultrasónico, un agitador electromagnético o burbujeando un gas
- 45 inerte a través de la mezcla. De forma alternativa, la etapa de contacto puede realizarse pasando una mezcla del aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario a través de un mezclador estático, tal como un mezclador Sulzer o un mezclador Kenics.
- De forma adecuada, el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario y el aceite de glicérido pueden ponerse en contacto en una relación en volumen de 1:40 a 1:300. La etapa de contacto puede durar de 1 minuto a 60 minutos, preferiblemente 2 a 30 minutos, más preferiblemente, 5 a 20 minutos y lo más preferiblemente, 8 a 15
- 50 minutos.
- Los AGL presentes en el aceite pueden neutralizarse tras el 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 contacto es al menos estequiométrica con la cantidad molar de AGL contenido en el aceite. Preferiblemente, la relación molar de la sal de amonio cuaternario a AGL en el aceite es de 1:1 a 10:1, más
- 55 preferiblemente de 1:1 a 2:1. El contenido de AGL en el aceite de glicérido puede determinarse antes del tratamiento con sal de amonio cuaternario usando técnicas de valoración corrientes, de las que el experto en la técnica está informado. Por ejemplo, la valoración con hidróxido sódico usando indicador de fenoltaleína puede usarse para determinar el contenido de AGL del aceite de glicérido.

- En la etapa de contacto (i), un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario se pone en contacto con el aceite de glicérido. El líquido puede comprender un disolvente o mezcla de disolventes adecuado como se describe anteriormente que es/son compatible(s) con la sal de amonio cuaternario y el aceite de glicérido. Un disolvente o mezcla de disolventes puede usarse para modificar la viscosidad del líquido que comprende la sal de amonio cuaternario como se desea. De forma alternativa, el uso de un disolvente puede dar propiedades deseables a la estructura líquida de la reacción basada en líquido que son particularmente adecuadas para promover la reacción de la sal de amonio cuaternario. Como se menciona anteriormente, los disolventes adecuados para este propósito incluyen disolventes polares, tal 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, carbonato de hidrógeno y carbonato, especialmente cuando el anión básico es carbonato de hidrógeno, 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 es 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 de 15% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 40% en peso a 50% en peso.
- En las realizaciones anteriores cuando el líquido comprende un disolvente, también pueden estar presentes co-disolventes adicionales. Por ejemplo, cuando el agua es el disolvente, el(los) co-disolvente(s) de alcohol puede(n) estar también presente(s). En las realizaciones anteriores, la concentración de co-disolventes en el líquido puede, por ejemplo, estar 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 proceso, puede realizarse mediante separación por gravedad (por ejemplo, en una unidad de sedimentación), donde 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 de la unidad de sedimentación. La separación de la sal que comprende el catión de amonio cuaternario puede alcanzarse también usando, por ejemplo, un decantador, un hidrociclón, un separador coalescente electrostático, una centrífuga o una prensa de filtro de membrana. Preferiblemente, las fases se separan usando una centrífuga. Las etapas de contacto y separación pueden repetirse varias veces, por ejemplo 2 a 4 veces.
- Cuando la sal que comprende el catión de amonio cuaternario separado en la etapa (ii) es un sólido que se precipita después de la etapa de contacto (i), por ejemplo, después de la formación de una sal de ácido graso de amonio cuaternario, la sal sólida puede separarse del aceite por filtración o centrifugación. De forma alternativa, un disolvente polar como se describe anteriormente que es inmiscible con la fase oleosa puede añadirse para solubilizar la sal sólida, después de lo cual la fase que contiene la sal puede separarse del aceite mediante los métodos descritos anteriormente.
- Las etapas de contacto y separación pueden realizarse también juntas en una columna de reacción en contracorriente. El aceite de glicérido (en adelante "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 (en adelante "corriente de alimentación de sal de amonio cuaternario") en o cerca de la parte superior de la columna de reacción en contracorriente. Una fase de aceite tratado (en adelante "corriente de aceite producto") se retira por la parte superior de la columna y una fase que contiene una sal que comprende el catión de amonio cuaternario y disolvente cuando está presente (en adelante "corriente secundaria") por o cerca del fondo de la misma. 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 a la columna de reacción en contracorriente inmediatamente por encima de la región sumidero. Puede emplearse 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 está empaquetada con un material de empaquetado estructurado o aleatorio, por ejemplo, anillos Raschig de vidrio, aumentando así la superficie de separación de fases. De forma alternativa, la columna de reacción en contracorriente puede contener una pluralidad de bandejas.
- En realizaciones particularmente preferidas, las etapas de contacto y separación se realizan 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 centrífugo adecuados incluyen los suministrados por Costner Industries Nevada, Inc. El aceite de glicérido y el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario puede introducirse en una zona de mezcla anular del separador de contacto centrífugo. Preferiblemente, el aceite de glicérido y el líquido que comprende sal de amonio cuaternario se introducen como corrientes de alimentación separadas en la zona de mezcla anular. El aceite de glicérido y el



líquido que comprende sal de amonio cuaternario se mezclan rápidamente en la zona de mezcla anular. La mezcla resultante se pasa 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.

5 Preferiblemente, una pluralidad de separadores de contacto centrífugos se usan en serie, preferiblemente, 2 a 6, por ejemplo 2 a 3. Preferiblemente, la corriente de alimentación de aceite se introduce en el primer separador de contacto centrífugo en la serie mientras el líquido que comprende la corriente de alimentación de sal de amonio cuaternario se introduce en el último separador de contacto centrífugo en la serie de manera que el aceite de contenido progresivamente decreciente de, por ejemplo, AGL o aniones de cloruro libres se pasa desde el primero al último separador de contacto centrífugo en la serie mientras que una corriente de sal de amonio cuaternario de contenido progresivamente creciente de, por ejemplo, sal de AGL-amonio cuaternario y/o contenido de cloruro de amonio cuaternario se pasa del último al primer separador de contacto centrífugo en la serie. Por consiguiente, una fase que contiene una sal que comprende el catión de amonio cuaternario se quita del primer separador de contacto centrífugo y la fase oleosa tratada se quita del último separador de contacto centrífugo en la serie.

15 Si fuera necesario, la sal de amonio cuaternario residual que está presente en el glicérido tratado puede recuperarse pasando la corriente de aceite 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 puede lavarse entonces de la columna de sílice usando un disolvente para la sal de amonio cuaternario y la sal de amonio cuaternario puede recuperarse expulsando el disolvente a presión reducida.

20 Un aceite de glicérido tratado puede pasarse también a través de un filtro de separador coalescente para fusionar gotas finas de líquido de fase no oleosa, por ejemplo líquido que comprende una sal de catión de amonio cuaternario, para así producir una fase continua y facilitar la separación de fase. Preferiblemente, el filtro de separador coalescente comprende un medio de filtrado hecho de un material que se humedece más fácilmente por el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario que por el aceite de glicérido, por ejemplo un medio de filtrado hecho de fibras de vidrio o celulosa.

25 En algunas realizaciones, por ejemplo donde la sal de amonio cuaternario es un líquido iónico, el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario puede proporcionarse en un material de soporte. Los soportes adecuados para usar en la presente invención pueden seleccionarse de sílice, alúmina, alúmina-sílice, carbono, carbono activo o una zeolita. Preferiblemente, el soporte es sílice. La forma soportada puede proporcionarse por contacto con el aceite como una lechada que comprende un disolvente adecuado, en el que el disolvente es como se describe anteriormente.

30 Cuando se usan sales de amonio cuaternario soportadas, las etapas de contacto y separación pueden también realizarse juntas pasando el aceite a través de una columna empaquetada con una sal de amonio cuaternario soportada (es decir, una disposición de lecho empaquetado). Además, o de forma alternativa, puede usarse una disposición de lecho fijo que tiene una pluralidad de platos y/o bandejas.

35 Los métodos para soportar la sal de amonio cuaternario en un material de soporte se conocen bien 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 puede estar fisisorbida o quimisorbida en el material de soporte, y preferiblemente fisisorbida. En los procesos de la presente invención, la sal de amonio cuaternario puede adsorberse en el soporte en una relación de sal amonio cuaternario: soporte de 10:1 a 1:10, preferiblemente en una relación en masa de sal de amonio cuaternario:soporte de 1:2 a 2:1.

40 Se ha encontrado que el tratamiento del aceite de glicérido que contiene metal con un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario de acuerdo con la presente invención es capaz de reducir el contenido de metal del aceite de glicérido. Se cree que varios mecanismos de reacción son posibles como resultado de poner en contacto el aceite con un líquido que comprende la sal de amonio cuaternario, que se tratan en más detalle a continuación.

45 Se cree que el contenido metálico del aceite de glicérido proviene de los recipientes metálicos y la maquinaria usada para extraer, procesar y almacenar el aceite de glicérido, además de los contaminantes metálicos presentes en los ecosistemas, tal como de fertilizantes o suelos contaminados, que pueden absorberse por la vegetación o entrar de otra forma en la cadena alimentaria. Las enzimas y pigmentos que contienen metal del organismo que produce el aceite de glicérido y sus productos de degradación formados en la extracción y procesamiento del aceite de glicérido puede contribuir también al contenido metálico del aceite de glicérido. El metal del aceite de glicérido que contiene metal puede estar presente en forma de sales metálicas libres, tal como sales metálicas de ácidos grasos, o en forma de compuestos o complejos que contienen metal.

50 Sin estar atados por ninguna teoría particular, se piensa que un mecanismo de reacción posible por el que el líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario de la presente invención extrae metales es formando complejos que contienen metal. Dichos complejos pueden incluir complejos iónicos, complejos que resultan de puentes de hidrógeno, además de complejos por transferencia de carga. Otro medio posible por el que los metales pueden extraerse mediante el tratamiento con sal básica de amonio cuaternario es por medio de intercambio catiónico con cationes metálicas libres para formar sales que preferentemente se reparten fuera de la fase oleosa. La basicidad de

la sal de amonio cuaternario usada según la presente invención puede también reducir la actividad de protones del aceite, que puede llevar a la precipitación de compuestos que contienen metal o a la formación de sales de amonio cuaternarias de hidratos de óxido metálico.

5 Se ha encontrado que la sal básica de amonio cuaternario usada según la presente invención neutraliza los AGL presentes en el aceite y forman sales de ácido graso de amonio cuaternario. Es posible que estas sales formadas como resultado de la reacción ácido-base puedan complejar también metales y contribuir a su eliminación del aceite tras la separación de la sal del aceite tratado en la etapa (ii). Por consiguiente, en algunas realizaciones, cuando el aceite de glicérido que se pone en contacto en la etapa (i) comprende AGL, la sal que comprende la sal de amonio cuaternario que se separa en la etapa (ii) puede comprender un anión de un ácido graso.

10 Como se describe anteriormente, en algunas realizaciones, el catión de amonio cuaternario de la sal básica de amonio cuaternario puede comprender uno más grupos alquilo  $C_1$  a  $C_8$  sustituidos por uno a tres grupos seleccionados de: alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , alcoxialcoxi  $C_2$  a  $C_8$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_6$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-CO_2R^e$  y  $-OC(O)R^e$ , donde  $R^e$  es alquilo  $C_1$  a  $C_6$ . Cuando están presentes sustituyentes polares, especialmente  $-OH$  que es capaz de formar puentes de hidrógeno, dichos grupos pueden mejorar la formación de complejos con metal en el aceite. Por  
15 consiguiente, en realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el catión de amonio cuaternario comprende al menos un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$  sustituido por uno a tres grupos  $-OH$ .

En realizaciones preferidas, el aceite de glicérido tratado separado en la etapa (ii) contiene dichos metales en una cantidad total que es menor que 50%, preferiblemente menor que 75%, de la cantidad total de dichos metales en el aceite de glicérido no tratado contactado en la etapa (i).

20 Los métodos analíticos adecuados para determinar la concentración de metales en aceite de glicérido incluyen análisis por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP) de alta resolución, tal como ICP-MS (véase, por ejemplo, J. Agric. Food Chem. 2013, 61, 2276-2283) o ICP-AES; espectroscopia de emisión de plasma (A.J. Dijkstra y D. Meert, J.A.O.C.S. 1982, 59, 199); y análisis de fluorescencia por rayos X. Preferiblemente, el análisis ICP-AES se usa para determinar la concentración de metal en conexión con la presente invención.

25 En una realización preferida del proceso de la presente invención, al menos una etapa de refinado adicional se realiza después del tratamiento del aceite de glicérido con el líquido que comprende la sal de amonio cuaternario. El experto está informado de las diferentes etapas de refinado usadas típicamente en el procesado de aceite comestible, que incluyen por ejemplo las etapas de refinado tratadas en: "Practical Guide to Vegetable Oil Processing", 2008, Monoj K. Gupta, AOCS Press, además de en la sección de procesado de aceite comestible del  
30 sitio web "AOCS Lipid Library" lipidlibrary.aocs.org.

La al menos una etapa de refinado adicional (iii) puede, por ejemplo, seleccionarse de: desgomado, blanqueo, winterización, despigmentación y desodorización. Los contaminantes metálicos, particularmente hierro, pueden provocar el oscurecimiento del aceite de glicérido durante la exposición al calor tal como en el caso de la etapa de desodorización y por tanto el tratamiento con sal básica de amonio cuaternario preferiblemente precede a la  
35 desodorización. Por consiguiente, en realizaciones preferidas, la al menos una etapa de refinado adicional según el proceso de la presente invención comprende la desodorización.

En algunas realizaciones, la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende las etapas de desgomado, blanqueo y desodorización. De forma alternativa, en otras realizaciones, la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende una etapa de desodorización y el proceso no comprende una etapa de desgomado y/o blanqueo. Por  
40 lo tanto, en realizaciones ejemplares, la al menos una etapa de refinado adicional comprende las etapas de desgomado y desodorización, pero no blanqueo. En otras realizaciones ejemplares, la al menos una etapa de refinado adicional comprende las etapas de blanqueo y desodorización, pero no etapa de desgomado.

Una ventaja adicional del tratamiento con sal de amonio cuaternario de acuerdo con la presente invención es que se ha encontrado también que la sal básica de amonio cuaternario elimina al menos parcialmente pigmentos y  
45 compuestos odoríferos que se eliminan típicamente en una etapa de desodorización a alta temperatura (por ejemplo, 240°C a 270°C) durante los procesos de refinado convencional. El tratamiento de aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario significa que menores temperaturas y/o periodos de tiempo más cortos pueden usarse para la etapa de desodorización como parte del proceso de refinado total. Esto tiene la ventaja de reducir las necesidades energéticas del proceso de refinado.

50 El desgomado típicamente implica poner en contacto el aceite con ácido fosfórico acuoso y/o ácido cítrico acuoso para eliminar los fosfátidos tanto hidratables como no hidratables (PNH). Típicamente, el ácido cítrico o ácido fosfórico se añade como una disolución acuosa al 50% en peso. De forma adecuada, el ácido acuoso se usa en una cantidad de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 0,30% de ácido en peso de aceite, preferiblemente 0,05% a aproximadamente 0,10% de ácido en peso de aceite. De forma adecuada, la etapa de desgomado se realiza a una  
55 temperatura de aproximadamente 50 a 110°C, preferiblemente 80°C a 100°C, por ejemplo 90°C. La etapa de desgomado puede durar de forma adecuada de 5 minutos a 60 minutos, preferiblemente 15 a 45 minutos, más preferiblemente, 20 a 40 minutos, por ejemplo 30 minutos. Después de la sedimentación del mucílago que sigue al tratamiento ácido, la fase acuosa se separa antes de que el aceite desgomado se seque típicamente. El secado del

aceite desgomado tiene lugar de forma apropiada a una temperatura de 80 a 110°C durante un periodo de tiempo adecuado, por ejemplo 20 a 40 minutos, a presión reducida, por ejemplo, a 2 a 10 kPa (20 a 100 mbar).

5 Como el experto sabe, para aceites de glicérido con bajo contenido de fosfátido (por ejemplo, menos de 20 ppm en peso de fósforo) puede usarse un proceso de desgomado seco en que el ácido fosfórico o ácido cítrico se añade sin dilución significativa con agua (por ejemplo, una disolución de ácido al 85%). Los PNH se convierten en ácido fosfatídico y una sal de bifosfato de calcio o magnesio que pueden eliminarse del aceite en una etapa de blanqueo posterior. Para aceites ricos en fosfátidos, particularmente PNH, se sabe que el desgomado en seco es menos adecuado ya que se necesitan cantidades excesivas de tierra de blanqueo.

10 El blanqueo se incorpora en un proceso de refinado del aceite comestible para reducir los cuerpos de color, que incluyen clorofila, jabón y gomas residuales, metales traza y productos de oxidación. El blanqueo típicamente implica poner en contacto el aceite con una cantidad de arcilla o tierra de blanqueo, por ejemplo, de 0,5 a 5% en peso de arcilla en base a la masa del aceite. Las arcillas o tierras de blanqueo están compuestas típicamente de uno o más de tres tipos de minerales de arcilla: montmorillonita de calcio, atapulgita y sepiolita. Cualquier arcilla o tierra de blanqueo adecuada puede usarse de acuerdo con la presente invención, que incluye arcillas activas neutras y ácidas (p.ej., bentonita). El aceite se pone en contacto de forma adecuada con la arcilla de blanqueo durante 15 a 45 minutos, preferiblemente 20 a 40 minutos antes de que se separe la tierra, típicamente por filtración. El aceite se pone en contacto típicamente con arcilla o tierra de blanqueo a una temperatura de 80°C a 125°C, preferiblemente a una temperatura de 90°C a 110°C. Después de un periodo inicial de contacto ("blanqueo en húmedo") realizado a presión atmosférica, una segunda etapa del proceso de blanqueo se realiza a presión reducida ("blanqueo en seco") por ejemplo a 2 a 3 kPa (20 a 30 mbar).

25 Los procesos de refinado de aceite de glicérido convencionales típicamente incluyen una etapa de neutralización de AGL con una base fuerte, por ejemplo hidróxido sódico o hidróxido de potasio (que corresponde a un denominado proceso de "refinado químico"). De forma alternativa, la desacidificación puede conseguirse ajustando los parámetros de desodorización para asegurar por tanto que el AGL volátil se elimina en esa etapa (un denominado proceso de "refinado físico"). Una desventaja de una etapa de neutralización de AGL ("refinado químico") es que está acompañada por la saponificación indeseada de aceite, disminuyendo el contenido de triglicéridos, mientras que la formación de jabón a partir de AGL puede llevar a pérdidas de aceite neutro sustanciales como resultado del emulsionado. El tratamiento con sal de amonio cuaternario que forma parte del proceso de refinado de la presente invención es efectivo en la neutralización de AGL en el aceite y puede sustituir totalmente una etapa de neutralización convencional usada en un proceso de refinado químico. Ventajosamente, el tratamiento con la sal de amonio cuaternario tiene el beneficio de que lleva a menos o ninguna saponificación, en particular cuando se usa una sal de bicarbonato, y lleva a menos o ningún emulsionado del aceite neutro. Por consiguiente, en realizaciones preferidas de la presente invención, el proceso de refinado no incluye una etapa de neutralización con una base inorgánica (p.ej., hidróxido sódico).

35 Como un experto sabe, la desodorización corresponde a un proceso de arrastre en que una cantidad de agente de arrastre se pasa a través de un aceite, típicamente por medio de inyección directa, a presión reducida durante un periodo de tiempo de manera que vaporiza y saca los componentes volátiles, tales como AGL, aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos, tocoferoles, esteroides y fitoesteroides. El agente de arrastre es preferiblemente vapor, aunque pueden usarse otros agentes tal como nitrógeno. La cantidad de agente de arrastre usado de forma adecuada es de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de aceite. El arrastre puede realizarse en un aparato de destilación para recuperar los compuestos volátiles eliminados con el agente de arrastre.

45 El intervalo de temperaturas de desodorización para el proceso de refinado según la presente invención es de forma adecuada de 160°C a 270°C. Cuando se hace referencia en la presente memoria a la temperatura de la etapa de desodorización, esta se refiere a la temperatura del aceite. El intervalo de presión de desodorización es de forma adecuada de 0,1 a 0,4 kPa (1 a 4 mbar), preferiblemente 0,2-0,3 kPa (2 a 3 mbar). Los periodos de tiempo adecuados para la desodorización son típicamente de 30 a 180 minutos, por ejemplo 60 a 120 minutos, o 60 a 90 minutos.

50 El experto es capaz de determinar una longitud adecuada de desodorización analizando la apariencia y composición del aceite de glicérido, por ejemplo determinando el valor de p-anisidina (AnV) del aceite. El valor de p-anisidina de un aceite es una medida de su estado oxidativo y, más específicamente, proporciona información respecto al nivel de productos de oxidación secundaria contenidos en un aceite, que son principalmente aldehídos tales como 2-alquenales y 2,4-dienales. El valor de p-anisidina (AnV) por lo tanto también da una indicación del nivel de productos de oxidación que se pretenden eliminar por medio de la etapa de desodorización. Por ejemplo, la desodorización satisfactoria puede alcanzarse cuando, por ejemplo, el AnV es menor que 10, preferiblemente menor que 5, como se determina por el Método Oficial AOCS Cd 18-90.

60 Además o de forma alternativa, puede determinarse la cantidad de componentes de aldehído y cetona del aceite, que están asociados típicamente con un olor del aceite crudo, para determinar si ha tenido lugar suficiente desodorización. Los componentes de aldehído y cetona odoríferos volátiles típicos de aceite de palma crudo o rancio incluyen: acetaldehído, benzaldehído, n-propanal, n-butanal, n-pentanal, n-hexanal, n-octanal, n-nonanal, 2-butanal, 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 de forma individual en un aceite desodorizado en una cantidad menor que 3 mg/kg de aceite, más preferiblemente menos que 1 mg/kg de aceite, lo más preferiblemente menos que 0,5 mg/kg de aceite.

5 La cantidad de aldehídos y cetonas puede determinarse fácilmente por métodos cromatográficos, por ejemplo, GC-TOFMS o GCxGC-TOFMS. De forma alternativa, la derivatización de aldehídos y cetonas puede usarse para mejorar el análisis cromatográfico. Por ejemplo, se sabe que los aldehídos y las cetonas pueden derivatizarse con 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) en condiciones ácidas. Este reactivo no reacciona con ácidos o ésteres carboxílicos y por lo tanto el análisis no está afectado por la presencia de dichos componentes en una muestra de aceite de glicérido. Después de la derivatización, el análisis de HPLC-UV puede cuantificar la cantidad total de aldehídos y cetonas que están presentes en una muestra.

10 Las temperaturas convencionales de desodorización están típicamente en exceso de 220°C, por ejemplo 240°C a 270°C, y la desodorización se opera típicamente durante 60 a 90 minutos. Cuando se usan temperaturas menores que las convencionales para la desodorización como se permite mediante el proceso de la presente invención, por ejemplo 160°C a 200°C, los periodos de tiempo para la desodorización pueden alargarse para asegurar la suficiente desodorización, a pesar de que implica menos consumo de energía que una desodorización convencional operada a mayor temperatura, por ejemplo 240°C a 270°C, durante un periodo más corto.

15 En realizaciones preferidas, se usan periodos de tiempo iguales o menores que en la desodorización convencional en combinación con la temperatura de desodorización menor que la convencional, alcanzando aún el mismo grado de desodorización como resultado del tratamiento con sal de amonio cuaternario precedente. En otras realizaciones preferidas, cuando se usan temperaturas convencionales para la etapa de desodorización incluida en el proceso de refinado de la invención, por ejemplo 240°C a 270°C, el periodo de tiempo para la desodorización puede reducirse en comparación con el que se usa de forma convencional y aún alcanzar un nivel comparable de desodorización como resultado del tratamiento con sal de amonio cuaternario precedente.

20 El tratamiento con sal de amonio cuaternario por lo tanto también tiene la ventaja de que puede reducir el consumo de energía durante una etapa de desodorización posterior. Además, reduciendo o la temperatura o el periodo de tiempo de exposición al calor durante la etapa de desodorización, las reacciones secundarias que pueden llevar a propiedades organolépticas indeseables del aceite o la formación de subproductos indeseados, potencialmente dañinos, pueden también reducirse de forma ventajosa.

25 Cuando la al menos una etapa de refinado adicional según el proceso de la presente invención comprende 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 desodorización es de 160°C a 200°C, más preferiblemente de 170°C a 190°C. Preferiblemente, los periodos de tiempo sobre los que se realiza la desodorización a estas temperaturas es de 30 a 150 minutos, más preferiblemente 45 a 120 minutos, lo más preferiblemente 60 a 90 minutos.

30 El tratamiento con sal de amonio cuaternario según el proceso de la presente invención puede aplicarse de forma adecuada a aceite de glicérido crudo que no se ha sometido a ninguna etapa de refinado anterior después de la extracción del aceite. De forma alternativa, el proceso de la presente invención puede aplicarse a aceite de glicérido que se ha sometido a al menos una etapa de refinado adicional antes del tratamiento con sal de amonio cuaternario. Preferiblemente, la al menos una etapa de refinado adicional se selecciona del blanqueo y/o desgomado.

35 De forma ventajosa, se ha encontrado que el tratamiento con sal de amonio cuaternario que forma parte del proceso de la presente invención también es capaz de desgomar al menos parcialmente el aceite y eliminar pigmentos lo que significa que la extensión de las etapas de desgomado y blanqueo puede hacerse más pequeña, por ejemplo, en términos de tiempo de tratamiento o materiales. Como se menciona anteriormente, el tratamiento con sal de amonio cuaternario que forma parte del proceso de la presente invención obvia una etapa de neutralización de AGL separada usada en un proceso de refinado químico. Mientras, el tratamiento con sal de amonio cuaternario que forma parte del proceso de la presente invención puede ser también capaz de reducir el consumo de energía en una etapa de desodorización.

40 El tratamiento con sal básica de amonio cuaternario usado de acuerdo con la presente invención pretende 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 de aceite de glicérido. Por consiguiente, en realizaciones preferidas, los procesos de refinado descritos en la presente memoria no comprenden tratamiento del aceite de glicérido con resinas de intercambio iónico o membranas de ultrafiltración.

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

En una realización, el proceso de regeneración para regenerar el 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 el bicarbonato de colina del AGL formado en la etapa (a).

5 Preferiblemente, la etapa (a) se realiza poniendo en contacto una disolución acuosa que comprende la sal de ácido graso de colina con CO<sub>2</sub> (p.ej., burbujeando CO<sub>2</sub> 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 anteriormente para reducir el contenido de metal de un aceite de glicérido que contiene metal.

10 La sal básica de amonio cuaternario puede usarse en forma de un líquido que comprende la sal básica de amonio cuaternario como se describe anteriormente.

Preferiblemente, la sal básica de amonio cuaternario se usa para tratar el aceite de glicérido que contiene metal antes de que el aceite de glicérido se someta a una etapa de calentamiento como parte de su refinado. La etapa de calentamiento puede, por ejemplo, corresponder al calentamiento del aceite a temperaturas en exceso de, por ejemplo, 150°C, 200°C o incluso 250°C. La etapa de calentamiento puede por lo tanto formar parte de una etapa de desodorización. Como se trata anteriormente, la presencia de hierro puede tener un impacto negativo en las propiedades organolépticas del aceite si está presente en cantidades suficientes durante la exposición del aceite al calor, tal como en una etapa de desodorización. Por lo tanto, es beneficioso eliminar una cantidad significativa de hierro y otros metales pro-oxidantes por medio de un tratamiento con la sal básica de amonio cuaternario antes de la etapa de calentamiento.

Las realizaciones preferidas de otros aspectos de la invención relacionados con la naturaleza del anión y el catión de la sal básica de amonio cuaternario, además de la naturaleza del aceite de glicérido, se aplican de igual forma a este aspecto de la invención. Por ejemplo, lo más preferido es que el aceite de glicérido sea aceite de palma y que la sal básica de amonio cuaternario sea bicarbonato de colina.

25 Las realizaciones de la invención descrita anteriormente pueden combinarse con cualquier otra realización compatible para formar realizaciones adicionales de la invención.

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

### Ejemplos

30 Método general para la determinación del valor ácido (mg de KOH/g de aceite) y el contenido de AGL (% en peso) del aceite de palma.

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

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

El valor Acido (mg de KOH/g de aceite) se calculó posteriormente usando la fórmula:

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

40 Donde:

56,1 es el peso molecular (g/mol) del hidróxido de potasio;

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

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

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

45 Una vez que se ha determinado el valor ácido, puede derivarse el contenido de AGL. El contenido de AGL para los propósitos de la presente descripción se define como un porcentaje en masa mientras se asume que el AGL es una mezcla igual de ácido palmítico (peso molecular 256 g/mol) y ácido oleico (peso molecular 282 g/mol), dando un peso molecular promedio de 269 g/mol. El aceite con un contenido de AGL de 1% en peso contiene 0,01 g de ácido oleico/palmítico por 1 g de aceite, cuya cantidad de ácido oleico/palmítico corresponde a  $3,171 \times 10^{-5}$  moles. La

cantidad de KOH necesario para neutralizar esta cantidad de ácido oleico/palmitico (es decir, el valor ácido – VA) se calcula que es 2,086 mg de KOH/g de aceite ( $3,171 \times 10^{-5} \times 56,1$ ).

El cálculo de contenido de AGL (% en peso) tiene por lo tanto la siguiente fórmula:

% en peso de AGL = valor ácido x 0,479

5 Método general para el refinado físico de aceite de palma

El método general para un proceso de refinado físico que implica desgomado, blanqueo, desodorización que usa las condiciones estándar de la industria se presenta en la Tabla 1 posterior.

Tabla 1

Etapa de refinado	Detalles del proceso
Desgomado	El aceite se calienta a 60°C y se añade 0,06% (masa de ácido por masa de aceite) de ácido cítrico (disolución acuosa al 50%) al aceite caliente en gotas y se hace reaccionar durante 30 minutos. Se deja sedimentar el mucílago antes de separarse la fase acuosa.
Desecación	El aceite desgomado se seca a 95°C durante 30 min a 10 kPa (100 mbar)
Blanqueo	El aceite se calienta a presión atmosférica y agitación constante a 95°C. El aceite se trata entonces con 1% de arcilla de blanqueo (Tonsil Supreme 118 FF) y se agita durante 5 min (“blanqueo en húmedo”). Posteriormente, el aceite se agita a una presión reducida de 2 a 3 kPa (20 a 30 mbar) a 95°C durante 15 min (“blanqueo en seco”). La mezcla de aceite y la arcilla de blanqueo se separa por filtración al vacío con un filtro de succión y papel de filtro no blanqueado MN620.
Desodorización	Se pone el aceite en un matraz y el aparato se evacúa a una presión de 0,1 kPa (1 mbar) antes de calentarse a una temperatura diana (260°C) en un manto de calentamiento. Se introduce agua usando una bomba de microlitro 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. Después del tiempo de desodorización (120 min) el aceite se enfría apagando la manta de calentamiento y la alimentación de agua se para cuando la temperatura del aceite alcanza 160°C. Cuando el aceite desodorizado se enfría a 80°C, la válvula de presión se abre para devolver al aparato a presión atmosférica.

- 10 Cuando se hace referencia en la presente memoria al uso de etapas de refinado según la Tabla 1 como parte de un tratamiento de refinado de aceite, los experimentos se realizaron usando equipo a escala de laboratorio (por ejemplo, un matraz de tres cuellos con dispositivo de agitación, medida de temperatura y conexión al vacío). Con respecto a la desodorización según la Tabla 1, además de la desodorización en dos etapas presentada en los ejemplos posteriores, esta etapa se realizó con equipo que incluía pistones Deso que permiten la adición de agua para el arrastre con vapor, un generador de vacío, un condensador, un termómetro y un manto de calentamiento.
- 15

Método general para la determinación del contenido en metal de aceites crudos y tratados

El contenido en metal de los aceites se determinó por análisis ICP-AES para aceites que no se han sometido a una etapa de refinado como se resume en la tabla 1 y por análisis AAS (ASU L 00.00-19/1) según el método estándar DIN EN ISO 11885 para aceites que se habían sometido a una o más etapas de refinado.

20 **Ejemplo 1: Eliminación de metal mediante tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma crudo**

- Una muestra de 1 kg de aceite de palma crudo (APC) que tenía un contenido de AGL medido de 7,48% en peso se calentó a 50°C en un baño de agua controlado termostáticamente. El APC homogeneizado se añadió entonces a un reactor de tanque agitado de 2 l en que la temperatura del reactor se mantuvo a 50°C por medio de aceite caliente circulante. Una cantidad estequiométrica de bicarbonato de colina (80% en peso en H<sub>2</sub>O suministrado por Sigma-Aldrich UK) respecto al contenido de AGL del APC se introdujo entonces al recipiente de reacción a una velocidad de 1-2 ml por minuto. La mezcla se agitó a 500 min<sup>-1</sup> usando un agitador superior mecánico durante 1 h. A partir de ahí, la mezcla se centrifugó a 4000 min<sup>-1</sup> durante 3 minutos para separar una fase que comprende sales de AGL-amonio cuaternario y una fase de APC tratado. La fase de aceite separada se analizó y se encontró que contenía 0,18% en peso de AGL y 0,11% en peso de agua. La concentración de metal del APC y la fase de aceite tratado se determinaron. Se proporcionan los resultados en la Tabla 2 posterior.
- 25
- 30

Tabla 2

Aceite de palma	% en peso de AGL	% en peso de agua	Contenido en metal mg/kg			
			Fe	Ni	Cu	Cr
APC	7,48	0,18	3665	37	138	84
Ejemplo 1	0,18	0,11	1885	2	4	11

### Ejemplo 2: Eliminación de metal mediante tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma crudo

- 5 Se repitió el ejemplo 1 con un aceite de palma crudo (APC) diferente que tenía un contenido de AGL medido de 3,21% en peso. La fase de aceite separada se analizó y se encontró que contenía 0,1% en peso de AGL y 0,08% en peso de agua. La concentración de metal del APC y la fase de aceite tratado se determinaron. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Aceite de palma	% en peso de AGL	% en peso de agua	Contenido en metal mg/kg			
			Fe	Ni	Cu	Cr
APC	3,21	0,12	1885	0,9	2,1	1,4
Ejemplo 1	0,09	0,08	105	0,03	0,05	0,06

- 10 Los resultados para los Ejemplos 1 y 2 mostrados en las Tablas 2 y 3 demuestran que el tratamiento con sal básica de amonio cuaternario según la presente invención es capaz de reducir significativamente la concentración total de metal del aceite. La eliminación de metales del aceite es también coherente con el efecto de desgomado ilustrado en ejemplos posteriores.

- 15 El hierro, un metal pro-oxidante que tiene un impacto significativo en el color del aceite después de la exposición al calor, por ejemplo en la etapa de desodorización, es uno de los contaminantes metálicos más preponderantes en el APC probado, como se ilustra en las Tablas 2 y 3. El tratamiento con la sal básica de amonio cuaternario elimina cantidades significativas de hierro mientras que otros contaminantes metálicos comunes, que incluyen níquel, cobre y cromo, pueden reducirse a niveles sub-ppm.

### 20 Ejemplo 3: Refinado físico convencional de aceite de palma crudo

- Una muestra de APC que tiene un contenido de AGL medido de 3,97% en peso se refinó mediante un proceso de refinado físico convencional que implicaba desgomado, blanqueo y desodorización usando las condiciones presentadas en la Tabla 1 anterior. Los parámetros de calidad se determinaron antes y después del refinado del aceite. Se proporcionan resultados en la Tabla 4 posterior junto con los métodos de medida usados. Las pruebas sensoriales del aceite refinado se comenzaron en el KIN GmbH Lebensmittel Institute con un panel de cuatro examinadores juzgando el color, sabor, apariencia 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 de 1 a 5 (1/2 = no para consumo, 3 = suficiente, 4 = bueno, 5 = excelente) y se presentan valores medios y medianos del juicio 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 posterior.

### Ejemplo 4: Tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma crudo seguido por desodorización a medida

- 35 Una muestra de 4 kg del mismo APC como se usa en el Ejemplo 3 se calentó a 50°C en un baño de agua controlado termostáticamente antes de añadirse a un reactor de tanque agitado en que la temperatura del reactor se mantuvo a 50°C por medio de un aceite caliente circulante. Una cantidad estequiométrica de bicarbonato de colina (80% en peso en agua suministrado por Sigma-Aldrich UK) respecto al contenido de AGL del APC se introdujo entonces al recipiente de reacción a una velocidad de 1-2 ml por minuto. La mezcla se agitó a 500 min<sup>-1</sup> usando un agitador superior mecánico durante 1 h. A partir de ahí, la mezcla se centrifugó a 4000 min<sup>-1</sup> durante 3 minutos para separar una fase que comprende sales de AGL-amonio cuaternario y una fase de aceite de palma tratado. La fase de aceite separada se valoró y se encontró que contenía 0,05% en peso de AGL.

- 45 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) y ambas etapas operando a 0,2 a 0,3 kPa (2 a 3 mbar). No se comenzaron etapas de desgomado o blanqueo. 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 4 posterior junto con los métodos de medida usados. Las pruebas sensoriales del aceite tratado con sal de amonio cuaternario y

desodorizado se comenzaron también en KIN GmbH Lebensmittel Institute como se describe para el Ejemplo 3. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5 posterior.

**Ejemplo 5: Tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma crudo seguido por desodorización a medida**

5 La desodorización en dos etapas del ejemplo 4 se repitió, pero la segunda etapa de desodorización se realizó con una temperatura de 200°C en vez de 180°C.

**Ejemplo 6: Tratamiento con sal de amonio cuaternario de aceite de palma crudo seguido por refinado físico a medida**

10 Una muestra del aceite de palma tratado con sal de amonio cuaternario del Ejemplo 4 se sometió a las etapas de desgomado y blanqueo como se presenta en la Tabla 1 anterior seguido por la desodorización en dos etapas del ejemplo 4.

Tabla 4

Medida	Unidad	Método	APC	Ej. 3	Ej. 4 <sup>1</sup>	Ej. 4 <sup>2</sup>	Ej. 5	Ej. 6
Valor ácido	mg KOH/g de aceite	DGF-C-V 2 (06)	8,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
Contenido en AGL	% en peso		3,97	0,0	0,05	0,05	0,0	0,05
Valor de fósforo	mg/kg	DIN EN 14107	8,1	<0,5	2,1	1,3	1,6	<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	-	-	-
Color	-	Lovibond, AOCS RY, 2,54 cm (1")	-	1,0	-	1,5	1,5	0,2
Cromo	mg/kg		0,55	0,06	0,04	<0,02	0,18	0,35
Hierro	mg/kg		24,44	6,71	9,21	3,36	5,89	19,1
Cobalto	mg/kg		-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03
Níquel	mg/kg		0,76	0,15	0,18	0,15	0,38	0,53
Cobre	mg/kg		0,63	0,28	0,46	<0,02	0,05	0,40

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

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

Tabla 5

	Color	Apariencia	Olor	Sabor	Total
Ejemplo 3 (valores de media/mediana)	4,8 / 5	4,8 / 5	4,3 / 4	4,3 / 4	Bueno a excelente
Ejemplo 4 (valores de media/mediana)	3,3 / 3	3,5 / 5	3,3 / 3	2,8 / 2,5	Suficiente
Ejemplo 5 (valores de media/mediana)	3,5 / 3,5	3,5 / 3,5	2,0 / 2,0	3,0 / 3,0	No para consumo
Ejemplo 6 (valores de media/mediana)	5,0 / 5,0	5,0 / 5,0	4,5 / 4,5	4,8 / 5,0	Excelente

15 Los resultados en la Tabla 4 ilustran las ventajas del tratamiento con sal de amonio cuaternario de la presente invención.

20 Los resultados para el Ejemplo 4 (aceite tratado con sal de amonio cuaternario) en comparación con APC demuestran que el tratamiento con sal de amonio cuaternario elimina una cantidad significativa de AGL mientras que tienen mínimo impacto en el contenido de mono- y di-glicéridos del aceite. Los resultados para los Ejemplos 4, 5 y 6 también demuestran que cuando el tratamiento con sal de amonio cuaternario va seguido por desodorización, esencialmente todo el AGL en el aceite se elimina.

25 En el Ejemplo 6 el tratamiento con sal de amonio cuaternario fue seguido por etapas de desgomado, blanqueo y desodorización convencionales. En comparación, el proceso convencional del Ejemplo 3 difiere por la ausencia del tratamiento con sal de amonio cuaternario. Sorprendentemente, el nivel de fósforo observado para el aceite después del tratamiento con sal de amonio cuaternario del Ejemplo 4 es significativamente menor que el del aceite de palma crudo (2,1 mg/kg en comparación con 8,1 mg/kg). Esto demuestra que el tratamiento con sal de amonio cuaternario contribuye al desgomado del aceite. En los Ejemplos 4 y 5, el tratamiento con sal de amonio cuaternario fue seguido solo por desodorización, sin que intervengan ninguna etapa de desgomado o blanqueo. Aunque el tratamiento con sal de amonio cuaternario solo no es tan efectivo como una etapa de desgomado convencional cuando se hace una comparación entre los valores de fósforo de los aceites de los Ejemplos 3, 4 y 5 (<0,5 mg/kg, 1,3 y 1,6 mg/kg respectivamente), el tratamiento con sal de amonio cuaternario solo es sin embargo capaz 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 valor de fósforo a 5 ppm o inferior. Por lo tanto, los valores de 1,3 y 1,6 mg/kg están bien dentro de este parámetro de calidad. Esto demuestra que el tratamiento con sal de amonio cuaternario es capaz de sustituir



una etapa de desgomado. Como el desgomado puede asociarse también con la eliminación de metal, estos resultados soportan además el efecto de eliminación de metal del tratamiento con sal básica de amonio cuaternario.

5 Los resultados en la Tabla 5 indican que cuando el tratamiento con sal de amonio cuaternario se integra en un proceso de refinado físico, que incluye desgomado y blanqueo, aún con una etapa de desodorización a menor temperatura (Ejemplo 5) entonces los resultados oscilan de suficiente a excelente. La primera etapa a mayor temperatura de la desodorización de dos etapas pretende realizar la mayoría de despigmentación del aceite. Sin embargo, los resultados sensoriales superiores se obtuvieron sorprendentemente cuando la temperatura de la segunda etapa de la desodorización de dos etapas se disminuyó aún más a 180°C después del tratamiento con sal de amonio cuaternario, desgomado y blanqueo (Ejemplo 6). El tratamiento con sal de amonio cuaternario de la invención ofrece por consiguiente la posibilidad de disminuir las temperaturas de desodorización para reducir el gasto de energía de un proceso de refinado de aceite de glicérido mientras elimina los contaminantes metálicos y proporciona aún un producto con cualidades olfatorias adecuadas.

10 Cuando el tratamiento con sal de amonio cuaternario además reemplaza de forma efectiva las etapas de desgomado y blanqueo, las calidades sensoriales del aceite puede no ser satisfactoria a menos que se incorpore una etapa de desodorización a alta temperatura prolongada convencional, como se sugiere por los resultados para los Ejemplos 4 y 5 en la Tabla 5.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar metal de un aceite de glicérido que contiene metal que comprende las etapas de:

(i) poner en contacto un aceite de glicérido, que comprende al menos un metal del grupo que consiste en cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, con un líquido que comprende una sal básica de amonio cuaternario para formar un aceite de glicérido tratado; en el que dicho aceite de glicérido contiene dichos metales en una cantidad total de 10 mg/kg a 10.000 mg/kg, y en el que la sal básica de amonio cuaternario comprende un anión básico seleccionado de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, carbonato de hidrógeno, carbonato, serinato, prolinato, histidinato, treoninato, valinato, asparaginato, taurinato y lisinato; y un catión de amonio cuaternario; y

(ii) separar el aceite de glicérido tratado de una sal que comprende el catión de amonio cuaternario después de poner en contacto el aceite de glicérido con la sal de amonio cuaternario, proporcionando un aceite de glicérido tratado que contiene una cantidad reducida de dichos metales en comparación con el aceite de glicérido contactado en la etapa (i).

2. Un proceso según la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de:

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

3. Un proceso según la reivindicación 2, en el que la al menos una etapa de refinado adicional comprende una etapa de desodorización, que implica preferiblemente el arrastre por 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 proceso según la reivindicación 2 o 3, en el que el proceso 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 blanqueo y/o desgomado.

5. Un proceso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la al menos una etapa de refinado adicional (iii) comprende una etapa de desodorización y el proceso no comprende una etapa de desgomado y/o blanqueo.

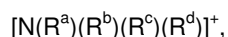
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de dichos metales en el aceite de glicérido antes del contacto en la etapa (i) es 50 mg/kg a 5.000 mg/kg, preferiblemente 100 mg/kg a 2.000 mg/kg.

7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aceite de glicérido tratado separado en la etapa (ii) contiene dichos metales en una cantidad total que es menor que 50%, preferiblemente menor que 75%, de la cantidad total de dichos metales en el aceite de glicérido no tratado contactado en la etapa (i).

8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal separada en la etapa (ii) comprende un anión de un ácido graso libre.

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

10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 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  $C_1$  a  $C_8$ , en el que uno o más de  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  o  $R^d$  puede estar opcionalmente sustituido en átomos de carbono que no están unidos al átomo de nitrógeno por uno a tres grupos seleccionados de: alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , alcoxialcoxi  $C_2$  a  $C_8$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_6$ , OH, SH,  $CO_2R^e$ , y  $OC(O)R^e$ , donde  $R^e$  es alquilo  $C_1$  a  $C_6$ .

11. Un proceso según la reivindicación 10, en el que  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  se seleccionan cada uno independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , en el que al menos uno de  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  o  $R^d$  se sustituye cada uno por un único grupo  $-OH$ .

12. Un proceso según la reivindicación 11, en el que el catión de amonio cuaternario es colina:  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH$ .

13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el anión básico se selecciona de alquilcarbonato, carbonato de hidrógeno y carbonato, preferiblemente en el que el anión básico es carbonato de hidrógeno.

14. Un proceso según la reivindicación 13, en el que la sal de amonio cuaternario contactada en la etapa (i) es bicarbonato de colina:  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH HOCOO^-$ .

15. Un proceso 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 proceso según la reivindicación 15, en el que la sal básica de amonio cuaternario contactada en la etapa (i) es hidróxido de colina:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH OH}^-$ .
- 5 17. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 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.
- 10 18. Un proceso 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.
- 15 19. Un proceso 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 20. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 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 semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de semilla de soja y aceite de girasol, o mezclas de los mismos; y más preferiblemente en el que el aceite vegetal es aceite de palma.
- 25 21. El uso de poner de contacto un aceite de glicérido con una sal básica de amonio cuaternario para reducir el contenido metálico de un aceite de glicérido que contiene metal; en el que la sal básica de amonio cuaternario comprende un anión básico seleccionado de hidróxido, alcóxido, alquilcarbonato, carbonato de hidrógeno, 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 el aceite de glicérido es como se define en la reivindicación 20.
23. Un uso según la reivindicación 21 o 22, en el que la sal básica de amonio cuaternario es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16.