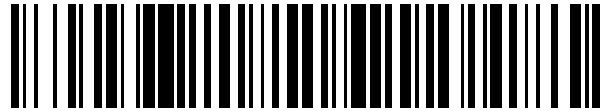


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 286**

51 Int. Cl.:

C11B 7/00 (2006.01)

C11B 3/12 (2006.01)

C11B 3/02 (2006.01)

C11C 1/10 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2015 PCT/MY2015/050030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16114646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2015 E 15878165 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3245277**

54 Título: **Recuperación de tocoferoles/tocotrienoles, carotenoides, gliceroles, esteroides y ésteres de ácidos grasos del aceite vegetal crudo y su procedimiento**

30 Prioridad:

12.01.2015 MY PI2015700094

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2021

73 Titular/es:

**HO, DAVID SUE SAN (100.0%)
121 Jalan Tunku Abdul Rahman
30010 Ipoh Perak, MY**

72 Inventor/es:

HO, DAVID SUE SAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 814 286 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

Recuperación de tocoferoles/tocotrienoles, carotenoides, gliceroles, esteroides y ésteres de ácidos grasos del aceite vegetal crudo y su procedimiento

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la recuperación de componentes valiosos de aceites. Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento que implica un paso de pretratamiento para reducir el contenido de ácidos grasos libres en el aceite de palma crudo u otro aceite vegetal, en el que los aceites pretratados se procesan posteriormente de recuperación de tocotrienoles/tocoferoles de alta calidad, carotenoides, esteroides y, opcionalmente, gliceroles, así como ácidos grasos libres en forma de éster.

10 Antecedentes de la invención

A lo largo de los años, se ha comprobado que los aceites vegetales crudos como el de palma, palmiste, salvado de arroz, soja, girasol, canola, colza, algodón, cártamo y maíz contienen altos niveles de fitonutrientes o componentes beneficiosos para la salud humana. Estos componentes beneficiosos pueden incluir, entre otros, tocoferoles, tocotrienoles, carotenoides y esteroides.

15 Los tocoferoles y tocotrienoles son valiosos componentes de los aceites vegetales debido a su capacidad de actuar como antioxidantes y de proporcionar protección contra el daño celular en el cerebro, los tumores y varios tipos de cáncer, así como de ayudar en la rehabilitación de las células dañadas. La estructura molecular única de los tocotrienoles confiere además características hipocolesterolémicas, ayudando así a mantener un sistema cardiovascular saludable. Concretamente, los tocotrienoles pueden ayudar a reducir el nivel de colesterol en la sangre mediante la limpieza de las arterias del colesterol acumulado.

20 Los carotenoides son pigmentos naturales sintetizados por plantas que imparten un color amarillo, naranja o rojo. De todos los carotenoides, el alfa-caroteno, el beta-caroteno y la beta-criptoxantina son precursores de la vitamina A (o retinol), o conocidos indistintamente como provitamina A, que sirve como fuente de vitamina A. Otros carotenoides como la luteína, el licopeno y la zeaxantina no pueden ser convertidos en vitamina A, pero siguen siendo de especial interés porque son buenos antioxidantes.

25 Los esteroides de origen vegetal, por otro lado, son reconocidos por su capacidad para bloquear la absorción de colesterol y reducir el nivel de colesterol en la sangre. Debido a que los esteroides vegetales son casi idénticos a los colesterolos, compiten entre sí por la absorción en el intestino delgado. Sin embargo, los esteroides vegetales son poco absorbidos por los seres humanos y parecen bloquear la absorción de los colesterolos alimentarios, reduciendo así el nivel de colesterol en la sangre, así como el riesgo de enfermedades coronarias. Algunos estudios de investigación también han demostrado que los esteroides vegetales poseen características anticancerígenas, antiinflamatorias, antiaterogénicas y antioxidantes.

30 El documento WO 00/49116 A1 revela un método para la producción de aceite de semillas desodorizado enriquecido con micronutrientes empleando la destilación. El documento US 2007/238886 A1 se refiere a un procedimiento para extraer y purificar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides y la producción de ésteres de ácidos grasos de los aceites. En vista de lo anterior, se desea extraer o recuperar estos componentes beneficiosos de los aceites vegetales crudos. En el pasado, se han presentado numerosas técnicas de recuperación, como la extracción con disolventes, el fraccionamiento de disolventes, el tratamiento con resinas de intercambio iónico y el método de cromatografía. Sin embargo, estas técnicas tienen varios inconvenientes, entre ellos el bajo rendimiento, la degradación sustancial de los constituyentes a lo largo del procedimiento, el uso de disolventes orgánicos cancerígenos, etc. En consecuencia, existe la necesidad de un método mejorado para la recuperación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de los aceites.

35 La presente invención proporciona un procedimiento para aislar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de los aceites crudos, en particular los aceites de palma y los destilados de aceite de palma refinado, y simultáneamente recuperar gliceroles y ácidos grasos libres en forma de ésteres. Para mejorar aún más la calidad de los componentes recuperados/aislados, la destilación se utiliza en la presente invención como paso previo al tratamiento para reducir el contenido de ácidos grasos en los aceites crudos antes de la recuperación de los componentes. En consecuencia, facilita la producción de una mayor producción de fitonutrientes (basada en la pureza y la producción en masa) y un material de partida más limpio para los procedimientos posteriores. Lo que es más importante, en la presente invención podrían utilizarse varias composiciones de aceite con alto contenido de ácidos grasos libres para la recuperación de fitonutrientes, lo que le confiere versatilidad, así como el tipo de aceite utilizado.

45 Sumario de la invención

50 Uno de los objetos de la invención es proporcionar un procedimiento para aislar tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides y esteroides de los aceites crudos, en particular los aceites de palma y los destilados de aceite de palma refinado, y simultáneamente recuperar gliceroles y ácidos grasos libres en forma de ésteres.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que utiliza la destilación como paso previo al tratamiento para reducir el contenido de ácidos grasos libres en los aceites crudos antes de seguir procesándolos, mejorando así la calidad de los componentes recuperados o aislados de los aceites.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de aislamiento y la recuperación de tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides y esteroides sin que se degraden o modifiquen a lo largo del procedimiento.

Otro objeto de la invención es utilizar la transesterificación como un paso de posprocesamiento para aumentar aún más el contenido de carotenoides en la misma a más del 20 % en peso.

10 Al menos uno de los objetos precedentes se encuentra, en todo o en parte, en la invención, en la que una de las realizaciones de la invención describe un procedimiento de recuperación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides del aceite vegetal crudo, caracterizado en que, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres del aceite se reduce al 3,50% en peso, o menor, como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

La cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce por destilación.

15 La destilación se realiza para producir una primera fracción enriquecida con carotenoides y una segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles. El procedimiento de recuperación comprende los pasos de transesterificación de la primera fracción en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos que contiene en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos y carotenoides, seguida de la destilación de la mezcla transesterificada para separar los carotenoides; y esterificar la segunda fracción en presencia de un alcohol y un catalizador de ácidos para convertir los ácidos grasos que contiene en ésteres de ácidos grasos, formando una mezcla esterificada compuesta de ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, seguida de la destilación de la mezcla esterificada para separar los tocotrienoles/tocoferoles.

20

Un experto en la materia apreciará fácilmente que la invención está bien adaptada para llevar a cabo los aspectos y obtener los fines y ventajas mencionados, así como los inherentes a la misma. Las realizaciones en la presente memoria descritas no pretenden limitar el ámbito de la invención.

25 Descripción detallada de la invención

De en la presente memoria en adelante, la invención será descrita de acuerdo con las características preferentes de la presente invención y con referencia a la descripción y los dibujos que la acompañan. Sin embargo, debe entenderse que la limitación de la descripción a las realizaciones preferentes de la invención y a los dibujos es meramente para facilitar la explicación de la presente invención y se prevé que los expertos en la materia puedan idear varias modificaciones sin apartarse del alcance de la reivindicación adjunta.

30

La presente invención se refiere a un procedimiento que comprende un paso de pretratamiento, a saber, la destilación para reducir el contenido de ácidos grasos libres en el aceite vegetal crudo, en virtud de la cual los aceites pretratados con bajo contenido de ácidos grasos se someten a un procesamiento ulterior para la recuperación de componentes como tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides, esteroides y, opcionalmente, gliceroides, así como ácidos grasos libres, en forma de éster.

35

El aceite vegetal crudo en la presente memoria referido tiene preferentemente una composición que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides, esteroides, ácidos grasos y glicéridos incluyendo monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, donde los ácidos grasos libres están presentes en una cantidad de más del 3,50% en peso de la composición total. Otros tipos de aceite crudo, como el aceite de palma crudo, el aceite de palma roja, la oleína de palma roja, el aceite de fibra de palma roja y el destilado de aceite de palma también pueden ser procesados por el procedimiento que se describe en la presente memoria en toda la descripción.

40

Debe apreciarse que el término "tocotrienol/tocoferol" o "tocoferol/tocotrienol" utilizado en la presente memoria en toda la descripción se referirá a cualquiera o a una combinación de tocotrienol y tocoferol.

45 La presente invención proporciona un procedimiento de recuperación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides del aceite vegetal crudo, caracterizado en que, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres del aceite se reduce al 3,50% en peso o menor.

La destilación se realiza en dos columnas de destilación dispuestas en serie, la primera columna operando a una temperatura de 90 a 200°C y una presión que oscila entre 10 y 100 kPa y la segunda columna a 120 a 250°C y 0,10 a 10 kPa. Una proporción sustancial de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos se separa del petróleo crudo como destilado de la primera columna de destilación, con lo que se reduce la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite. Los componentes restantes del aceite dejan la primera columna de destilación como una corriente de residuos que se introduce en la segunda columna para una mayor separación de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos. En la segunda columna de destilación se separan sustancialmente los tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos para producir una corriente de fondo rica en carotenoides, denominada la primera fracción mencionada en la descripción anterior. En consecuencia, los tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos

50

55

recuperados de la segunda columna de destilación como corriente de destilado, así como la corriente de destilado de la primera columna de destilación, constituyen la segunda fracción que se enriquece con tocotrienoles/tocoferoles.

5 En una realización más preferente, antes de la destilación, el petróleo crudo se calienta, o se somete a un secador de vacío por pulverización por boquillas o un secador de columna para reducir el contenido de humedad por debajo del 0,30% en peso. Preferentemente, el procedimiento de secado se realiza a una temperatura de 40 a 80°C al vacío o a una presión de 100 kPa (equivalente a 76 cm Hg) durante 0,5 a 24 horas.

10 Debe apreciarse que el término "destilación" utilizado en la presente memoria en toda la descripción no se limitará únicamente a la destilación molecular, sino que también se referirá a otros tipos de destilación, en función de las propiedades del componente o componentes que se vayan a recuperar. El procedimiento según la invención comprende los pasos de recuperación de transesterificar la primera fracción en la presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos en la misma en ésteres grasos de ácido y glicerina, formando un transesterificado mezcla que comprende glicerina, ésteres grasos de ácido y carotenoides, seguido por destilar el transesterificado mezcla para separar carotenoides; y esterificar la segunda fracción en presencia de un alcohol y un catalizador de ácidos para convertir los ácidos grasos que contiene en ésteres de ácidos grasos, formando una mezcla esterificada compuesta de ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, seguida de la destilación de la mezcla esterificada para separar los tocotrienoles/tocoferoles.

15 Antes de transesterificar la primera fracción, es conveniente eliminar la humedad contenida en la misma calentándola de tal manera que la humedad se evapore, reduciendo así el contenido de humedad de la primera fracción a un nivel inferior al 0,30% en peso.

20 Posteriormente, la primera fracción con contenido reducido de humedad se transesterifica en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos del aceite en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando así una mezcla transesterificada compuesta de glicerina, ésteres de ácidos grasos, carotenoides y otras impurezas, como esteroides y glicéridos. El alcohol utilizado en la transesterificación de la primera fracción es preferentemente un alcohol alquílico inferior como el metanol, etanol, iso-propanol y butanol, mientras que el catalizador básico es el metóxido de sodio, hidróxido de sodio en el metanol, metóxido de potasio o hidróxido de potasio en el metanol. También con referencia a la realización preferente de la invención, la transesterificación es conducida en una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 12 horas bajo presión atmosférica, con o sin agitación, pero preferentemente con agitación continua en 30 a 80 rpm. La relación entre la primera fracción rica en carotenoides y la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) puede variar entre 0,5 y 10:1.

30 Es deseable separar la glicerina de la mezcla transesterificada. Puede lograrse sometiendo a centrifugación o asentamiento gravitacional para producir una porción rica en éster y una porción rica en glicerina que comprenda del 20 al 40% en peso de glicerina.

35 La porción rica en glicerina se neutraliza utilizando un ácido como el ácido clorhídrico, el ácido acético o el ácido sulfúrico, a una temperatura de 35 a 90°C, para convertir el catalizador básico excesivo presente en el mismo en sal que pueda separarse fácilmente de la glicerina, produciendo así del 75 al 90% en peso de glicerina. Preferentemente, la neutralización se realiza durante un período de 0,5 a 24 horas, con el fin de asegurar una conversión completa. Posteriormente, la mezcla resultante se somete a un paso de asentamiento durante un período de 0,5 a 12 horas, para separar otras posibles materias residuales de aceite de la glicerina. Una vez eliminadas estas materias oleosas residuales, la mezcla de productos restantes se calienta, mientras se agita continuamente, a una temperatura de 70 a 100°C en vacío (o a una presión equivalente a 100 kPa o 76 cm Hg), a fin de eliminar la humedad o la solución presente en la misma por evaporación.

40 La porción rica en éster obtenida por centrifugación o sedimentación gravitacional de la primera mezcla se somete a un lavado con agua en corriente directa o en contracorriente, a fin de eliminar sustancialmente el catalizador excesivo y, posiblemente, el alcohol no reaccionado y otras impurezas como los jabones que se puedan formar durante el procedimiento y los compuestos acuosos solubles no deseados. En este paso se puede utilizar agua caliente o fría, pero preferentemente se utiliza agua calentada a una temperatura que oscila entre 40 y 80°C. Cuando se considera preferente por la presente invención, el paso de lavado se realiza repetidamente hasta el pH de las caídas de la porción rica en éster a un intervalo de 6 a 8.

45 Después del lavado, el contenido de humedad en la porción rica en éster puede ser aumentado a aproximadamente 2% en peso o menor. Por lo tanto, es de particular interés reducir el contenido de humedad de la misma a menos del 0,30% en peso antes de someterla a un procesamiento posterior. Esto puede lograrse calentando o secando al vacío la porción lavada rica en ésteres a una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 12 horas, al vacío o a una presión de 100 kPa (equivalente a 76 cm Hg), eliminando sustancialmente la humedad presente en la misma.

50 Después de reducir el contenido de humedad de la porción rica en éster a menos del 0,30%, la porción resultante rica en éster se destila para la recuperación de carotenoides de la fracción rica en éster. Cabe señalar que la destilación en este paso es similar a la que se realiza para reducir el contenido de ácidos grasos, tal como se ha descrito anteriormente. Concretamente, la destilación es una destilación al vacío realizada en dos columnas de destilación dispuestas en serie, la primera de las cuales opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 10 a 100

kPa, y la otra columna (situada después de la primera) que opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0,1 a 10 kPa. Los expertos en la técnica apreciarán el hecho de que la primera columna de destilación tiene una temperatura de operación inferior a la de la columna siguiente.

5 De la primera columna, los ésteres de ácidos grasos y los tocotrienoles/tocoferoles se recuperan principalmente como destilado, mientras que todos los demás componentes que quedaron sin recuperar se descargan como una corriente de residuos que se introduce en la siguiente columna para la separación de los carotenoides. Una parte sustancial de los ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles se retira, una vez más, de la siguiente columna como destilado, con tocotrienoles/tocoferoles presentes en una cantidad de 3 a 8 % en peso. Al mismo tiempo, se produce una corriente de residuos concentrados en carotenoides, en la que los carotenoides están presentes en una cantidad de 8 a 20% en peso.

En una realización más preferente, antes de la destilación, la porción rica en éster se calienta, o se somete a un secador de columna o por destilación al vacío, para reducir el contenido de humedad por debajo del 0,01% en peso.

15 En otra realización preferente, las corrientes de destilado obtenidas en este paso de la destilación, que comprenden ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, pueden someterse a una elaboración ulterior para producir corrientes con mayor concentración de tocotrienoles/tocoferoles o venderse en el mercado mundial como la obtenida.

20 La corriente de residuos concentrada en carotenoides, o referida indistintamente como "mezcla destilada transesterificada", se somete a un procesamiento posterior. Preferentemente, la mezcla destilada transesterificada se trata con un solvente orgánico como el hexano, el heptano o el pentano. La mezcla resultante está continuamente agitada y enfriada, formando carotenoides cristalizados. Posteriormente, la mezcla se centrifuga, produciendo una capa superior líquida y una capa inferior semisólida, en la que la capa inferior está compuesta por carotenoides cristalizados en una cantidad de 28 a 45% en peso.

25 Preferentemente, la capa inferior se somete a evaporación utilizando un evaporador convencional para eliminar el contenido de disolvente en la misma para la recuperación de los carotenoides. Al calentarse a una temperatura de 45 a 80°C en condiciones de vacío de 3,3 kPa (70 cm Hg) 100 kPa (75 cm Hg). el disolvente se evapora sustancialmente, con lo que se reduce el contenido de disolvente a un nivel del 1% o inferior. En uno de las realizaciones preferentes, la evaporación se lleva a cabo durante 0,5 a 96 horas, y al extraer el disolvente, se produce un compuesto parecido al lodo, que es grueso y viscoso en términos de textura y apariencia física.

30 La capa superior puede opcionalmente transesterificarse en presencia de un alcohol y un catalizador básico. Debe apreciarse que este paso adicional de transesterificación ayuda a aumentar el contenido de carotenoides en la capa superior a un nivel de más del 20% en peso. El alcohol utilizado en este paso es preferentemente un alcohol alquílico inferior, más preferentemente metanol, mientras que el metóxido de sodio o el metóxido de potasio se utiliza como catalizador básico. Todavía con referencia a la preferida realización, la transesterificación de la capa superior se realiza a una temperatura de 40 a 60°C, a presión atmosférica, con o sin agitación, pero preferentemente con agitación. También se considera preferente que la proporción de la capa superior a la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de sal de metóxido y metanol) sea de 4:5.

35 Después de transesterificar la capa superior, la mezcla de productos transesterificados que se forma de ella se lava poniéndola en contacto con una solución metanólica ácida, preferentemente conteniendo del 1 al 2% en peso de ácido clorhídrico, para eliminar las impurezas indeseables presentes en la misma. Se debe apreciar el hecho de que tal paso de lavado se realiza en una condición ligeramente calentada, particularmente a temperatura de 28 a 50°C bajo presión atmosférica, y que la proporción de solución metanólica ácida a la mezcla de producto transesterificado está en un intervalo de 4-7:1. Posteriormente, la mezcla de productos lavados se seca, formando un producto compuesto de carotenoides en una cantidad de 20 a 30% en peso.

45 De conformidad con la descripción anterior, la segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles se esterifica en presencia de un alcohol y un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos presentes en el aceite en ésteres de ácidos grasos, formando así una mezcla esterificada compuesta esencialmente por glicéridos, ésteres de ácidos grasos, esteroides y tocoferoles/tocotrienoles. Preferentemente, el alcohol utilizado en este paso de esterificación es un alcohol alquílico inferior como el metanol, etanol, isopropanol y butanol, mientras que el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido cítrico u otro ácido adecuado puede utilizarse como catalizador del ácido. Cuando se considera preferente por la presente invención, la esterificación ácida se lleva a cabo en una temperatura de 5 a 90°C para 0.5 a 6 horas, con o sin agitación, pero preferentemente con agitación. La proporción del catalizador de ácido al alcohol alquílico inferior en la solución de esterificación puede variar de 0,005-5:1.

50 Posteriormente, la mezcla esterificada se somete a un lavado con agua en corriente directa o a contracorriente para eliminar sustancialmente el exceso de catalizador, el alcohol no reaccionado y otras impurezas potenciales. Más preferentemente, la mezcla esterificada se lava repetidamente hasta que el pH de la mezcla alcanza un intervalo de 6 a 8. En este paso, se puede utilizar agua caliente o fría, pero preferentemente se utiliza agua calentada a una temperatura que oscila entre 35 y 90°C.

La mezcla lavada y esterificada se calienta entonces para evaporar y eliminar sustancialmente la humedad contenida en la misma. El paso de calentamiento se realiza preferentemente a una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 10 horas en condiciones atmosféricas. Consecuentemente, el contenido de humedad se reduce a una cantidad menor de 0,30% en peso.

- 5 La mezcla esterificada es, al secarse, destilada para la recuperación de tocoferoles/tocotrienoles. Al igual que los pasos de destilación descritos anteriormente, la destilación mencionada en este paso es también una destilación al vacío. Preferentemente, este paso de destilación se lleva a cabo en dos columnas de destilación dispuestas secuencialmente, una columna que opera a 120 a 180°C y 0,01 a 10 kPa, y la siguiente columna que opera a 120 a 180°C y 0,01 a 3 kPa. Los expertos en la técnica podrán apreciar el hecho de que la primera columna de destilación
10 tiene una temperatura de operación inferior a la de la columna siguiente.

- De la columna que opera a 0,01 a 10 kPa, los ésteres de ácidos grasos se recuperan principalmente como destilado. El resto de los componentes que salen de la columna como corriente de residuos se introducen en la otra columna, que opera a 0,01 a 3 kPa, para la separación de tocoferoles/tocotrienoles. Análogamente, los ésteres de ácidos grasos se eliminan sustancialmente de la columna como destilado, mientras que se recupera una corriente de residuos que
15 comprende tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y glicéridos, en la que los tocotrienoles/tocoferoles están presentes en una cantidad que oscila entre el 1 y el 5 % en peso. Más preferentemente, antes de la destilación, la segunda fracción se calienta adicionalmente, o se somete a un secador de columna o por destilación al vacío, para reducir aún más el contenido de humedad a menos del 0,01% en peso.

- La corriente de residuos de la destilación, o denominada indistintamente "mezcla destilada esterificada", se somete a otro procedimiento de transesterificación en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos que contiene en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando así una mezcla de productos que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos, esteroides, tocoferoles y tocotrienoles. Preferentemente, el alcohol utilizado en el paso de transesterificación es un alcohol alquílico inferior como el metanol, etanol, iso-propanol y butanol, mientras que el catalizador básico puede ser tanto el metóxido de sodio como el metóxido de potasio. Se considera preferente
20 que la transesterificación se lleve a cabo a una temperatura de 5 a 90°C durante 0,5 a 6 horas, con o sin agitación, pero preferentemente con agitación. También es preferente que la proporción de la mezcla del producto a la solución de esterificación (es decir, la mezcla del catalizador básico y el alcohol) pueda variar entre 0,5 y 10:1.

La mezcla de productos obtenida de la transesterificación de la mezcla destilada esterificada se somete a otra destilación en varios pasos para la ulterior recuperación de tocoferoles/tocotrienoles.

- 30 Preferentemente, antes de la destilación, la mezcla de productos se somete a un lavado con agua en corriente directa o contracorriente para eliminar el exceso de catalizador, el alcohol sin reaccionar y otras impurezas potenciales como los esteroides. También se desea lavar la mezcla del producto repetidamente hasta que el pH de la porción rica en éster alcance un intervalo de 6 a 8. En este paso de lavado se puede utilizar agua caliente o fría, pero preferentemente se utiliza agua calentada a una temperatura de 40 a 80°C.

- 35 Posteriormente, la mezcla de productos lavados se calienta para reducir el contenido de humedad a una cantidad inferior al 0,30% en peso. Debe apreciarse que la condición de calentamiento en este paso es idéntica a la mencionada en el anterior, en el que la mezcla de productos lavados se calienta a 35 a 80°C bajo presión atmosférica durante 0,5 a 10 horas.

- Una vez eliminada la humedad de la mezcla de productos, la mezcla de productos secos se destila para la posterior recuperación de tocoferoles/tocotrienoles. Se considera preferente que la destilación se realice como la descrita para la destilación en los pasos anteriores. Las columnas están dispuestas de forma secuencial, una columna que opera a una temperatura de 120 a 180°C y una presión de 0,01 a 1 kPa y la siguiente columna que opera a 120 a 180°C y 0,01 a 3 kPa. Los expertos en la técnica deberán de nuevo apreciar el hecho de que la primera columna de destilación tiene una temperatura de operación más baja que la columna subsiguiente. Al igual que las operaciones de destilación
40 de la descripción anterior, los ésteres de ácidos grasos se recuperan principalmente como destilado de la columna que opera a una presión de 0,01 a 1 kPa. Los componentes restantes se eliminan como una corriente de residuos que se introduce en la columna siguiente para recuperar tocoferoles/tocotrienoles. De la columna de destilación subsiguiente, los ésteres de ácidos grasos se eliminan sustancialmente como destilado, mientras que la corriente de residuos es una composición que tiene una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y
45 otras impurezas potenciales. En la invención presente, la composición preferentemente comprende tocotrienoles/tocoferoles en una cantidad que varía de 5 a 35% en peso.

En una realización más preferente, antes de la destilación, la mezcla de productos se calienta, o se somete a un secador de columna, para reducir el contenido de humedad por debajo del 0,01% en peso.

- 55 Puesto que hay presencia de esteroides en la composición deseada, se considera preferente, por tanto, someter la composición deseada a la cristalización en presencia de un alcohol a baja temperatura para separar los esteroides y los glicéridos presentes en la misma (como monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos) en forma de cristal. El alcohol utilizado en este paso es preferentemente un alcohol alquílico inferior, como el metanol, etanol, propanol, butanol o una combinación de los mismos. La composición que comprende tocotrienoles/tocoferoles en 5 a 35 % en peso forma

una mezcla a la adición de un alcohol y la mezcla formada del mismo es enfriada a una temperatura de -30 a 0°C durante un período de 12 horas a 3 días. Durante el paso de cristalización, la mezcla se somete opcionalmente, pero preferentemente, a una agitación continua.

5 Como resultado de la cristalización, se forman los cristales de esteroles y los de glicerina. Realizando repetidamente el paso de cristalización, se facilita la recuperación óptima de los esteroles y glicéridos. Los cristales se filtran posteriormente de la solución. Debe apreciarse que cualquier medio de separación sólido-líquido puede ser utilizado en este paso. A continuación, los cristales se someten a un tratamiento ulterior para evaporar el disolvente contenido en ellos mediante el calentamiento o por otros medios de secado.

10 La solución líquida restante se calienta para eliminar el alcohol presente en la misma, por lo que se obtiene una composición concentrada que comprende tocotrienoles/tocoferoles en una cantidad de 30 a 90% en peso. La composición concentrada también puede contener otros compuestos como escualeno, esteroles, carotenoides y CoQ10.

15 Se podrá posiblemente apreciar que los pasos descritos en la descripción anterior pueden realizarse más de una vez, o repetidamente, en las mismas condiciones de operación especificadas en el presente documento, para producir un resultado con una composición o contenido deseable. Los pasos mencionados en la presente memoria pueden incluir la transesterificación, la esterificación, la evaporación, el lavado, la sedimentación, la separación, la cristalización o una combinación de dos o más pasos; sin embargo, no debe limitarse a ello o de ese modo.

20 De acuerdo con la forma preferente de la invención, es deseable separar los glicéridos de la mezcla transesterificada. Puede lograrse sometiendo a centrifugación o asentamiento gravitacional para producir una fracción rica en éster y una fracción rica en glicerina.

25 La fracción rica en glicerina se neutraliza utilizando un ácido como el ácido clorhídrico, el ácido acético o el ácido sulfúrico, a una temperatura de 35 a 90°C, para convertir el exceso de catalizador básico presente en el mismo en sal que pueda separarse fácilmente de la glicerina, produciendo así del 75 al 90% en peso de glicerina. Preferentemente, la neutralización se realiza durante un período de 0,5 a 24 horas, con el fin de asegurar una conversión completa. Posteriormente, la mezcla resultante se somete a un paso de asentamiento durante un período de 0,5 a 12 horas, para separar otras posibles materias residuales de aceite de la glicerina. Una vez eliminadas estas materias oleosas residuales, la mezcla de productos restantes se calienta, mientras se agita continuamente, a una temperatura de 70 a 100°C en vacío (o a una presión equivalente a 100 kPa o 76 cm Hg), a fin de eliminar la humedad o la solución presente en la misma por evaporación.

30 Al mismo tiempo, la porción rica en éster obtenida se somete a un lavado en corriente directa o en contracorriente con un agente de lavado como el agua, a fin de eliminar sustancialmente el catalizador excesivo y, posiblemente, el alcohol no reaccionado y otras impurezas como los jabones que pueden formarse durante el procedimiento y los compuestos acuosos solubles no deseados. En este paso se puede utilizar agua caliente o fría, pero preferentemente, se utiliza agua calentada a una temperatura que oscila entre 40 y 80°C. En la forma preferente por la presente invención, el paso de lavado se realiza repetidamente hasta el pH de la porción rica en éster caiga a un intervalo de 6 a 8.

35 Después del lavado, el contenido de humedad en la porción rica en éster puede ser aumentado a aproximadamente 2% en peso. Por lo tanto, es preferido para reducir la humedad contenida en la misma a menos de 0,30% en peso antes de ser sometido al próximo paso de procesamiento. Puede lograrse calentando o secando al vacío la porción lavada rica en éster a una temperatura de 40 a 70°C para 0,5 a 6 horas, bajo vacío o una presión de 100 kPa (equivalente a 76 cm Hg), preferentemente con recirculación, para eliminar sustancialmente la humedad presente en la misma.

40 Tras reducir el contenido de humedad de la fracción rica en ésteres a menos del 0,30% en peso, la fracción resultante rica en ésteres se destila para producir una corriente concentrada que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroles. Cabe señalar que la destilación en este paso es similar a la de la descripción anterior. Concretamente, la destilación es una destilación al vacío que puede realizarse en uno o varios pasos, según la preferencia del usuario o la composición deseada de los tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y/o esteroles de la corriente concentrada. Preferentemente, la destilación al vacío se realiza en una columna de destilación que opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0,001 a 0,01 kPa (0,001 a 0,1 mbar).

45 En una realización más preferente, se realiza una destilación en dos pasos, en el que de la primera columna de destilación que opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0,001 a 0,01 kPa, los ésteres de ácidos grasos se recuperan principalmente como destilado, mientras que todos los demás componentes que quedan sin recuperar se descargan como residuo que debe introducirse en la siguiente columna que opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0,001 a 0,01 kPa. Una parte sustancial de los ésteres de ácidos grasos se elimina de nuevo como destilado, produciendo así una corriente de residuos concentrados en tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroles.

50 En una realización más preferente, antes de la destilación, la fracción rica en éster se calienta, o se somete a un secador de columna o a una destilación al vacío, para reducir el contenido de humedad por debajo del 0,01% en peso.

En otra realización adicional, las corrientes de destilado obtenidas en el paso de destilación, que comprenden predominantemente ésteres de ácidos grasos, pueden ser objeto de una elaboración ulterior para producir corrientes de mayor pureza o comercializarse en el mercado mundial como la obtenida.

5 Una vez obtenida la corriente concentrada compuesta de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides, se transesterifica aún más en presencia de un alcohol y un catalizador básico para formar una fracción enriquecida con éster y una fracción rica en glicerol. Preferentemente, el alcohol utilizado en este paso es un alcohol alquílico inferior como el metanol, etanol, iso-propanol y butanol, mientras que el catalizador básico es el metóxido de sodio, hidróxido de sodio con metanol, metóxido de potasio o hidróxido de potasio con metanol. Además, se considera preferente realizar la transesterificación a una temperatura de 40 a 80°C durante 20 a 90 min. bajo presión atmosférica, con o sin
10 agitación, pero preferentemente con agitación continua a 30 a 80 rpm. La relación entre el aceite neutralizado y la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) puede variar entre 0,5 y 10:1. Debe apreciarse que la transesterificación ulterior facilita el aumento del contenido de carotenoides en la corriente concentrada hasta un nivel superior al 20% en peso.

15 Alternativamente, la fracción enriquecida con éster puede someterse a pasos de transesterificación, separación y destilación repetidas y secuenciales hasta obtener una composición con una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.

Si la fracción enriquecida con éster obtenida del paso de transesterificación más lejano (y a la separación de la fracción rica en glicerol) comprende la concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides, se considera preferente someter la fracción enriquecida con éster a un paso de lavado, donde se contacta con una
20 solución metanólica ácida, preferentemente conteniendo del 1 al 2% en peso de ácido clorhídrico, para eliminar las impurezas indeseables presentes en el mismo. Se debe apreciar el hecho de que tal paso de lavado se realiza en una condición ligeramente calentada, particularmente a una temperatura de 28 a 50°C bajo presión atmosférica, y que la proporción de solución metanólica ácida a la fracción enriquecida con éster está en un intervalo de 4-7:1. Posteriormente, la fracción lavada enriquecida con éster se seca, formando así una composición que comprende una
25 mayor concentración de carotenoides, en particular una cantidad del 20 al 50% en peso.

Al secarse, se considera preferente someter la composición deseada a la cristalización en presencia de un alcohol a baja temperatura para separar los esteroides y los glicéridos, si están presentes en ellos, (como monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos) en forma de cristal. El alcohol utilizado en este paso es preferentemente un alcohol alquílico inferior, como metanol, etanol, propanol, butanol o una combinación de los mismos. La mezcla que se forma es
30 entonces enfriada a una temperatura de -30 a 0°C durante un período de 12 horas a 3 días. Durante el paso de cristalización, la mezcla se somete opcionalmente, pero preferentemente, a una agitación continua.

Como resultado de la cristalización, se forman los cristales de esteroles y los de glicerina, si los hay. Realizando repetidamente el paso de cristalización, se facilita la recuperación óptima de los esteroides y glicéridos. Los cristales se filtran posteriormente de la solución. Debe apreciarse que cualquier medio de separación sólido-líquido puede ser
35 utilizado en este paso. A continuación, los cristales se procesan para evaporar el alcohol contenido en los mismos mediante el calentamiento o por otros medios de secado.

La solución líquida restante se calienta para eliminar el alcohol presente en la misma, con lo que se obtiene una composición concentrada que comprende predominantemente tocotrienoles/tocoferoles y carotenoides. La composición concentrada también puede contener trazas de otros compuestos como escualeno, esteroides, carotenoides y CoQ10. La composición concentrada puede someterse opcionalmente a un paso de elaboración ulterior a fin de recuperar carotenoides utilizando hexano, produciendo así una composición compuesta principalmente de
40 tocotrienoles/tocoferoles.

Posiblemente se podrá apreciar que los pasos descritos en la descripción precedente pueden realizarse más de una vez, o repetidamente, en las mismas condiciones de operación especificadas en el presente documento, para producir
45 un resultado con una composición o contenido deseable. Los pasos a que se hace referencia en la presente memoria pueden incluir la transesterificación, la esterificación, la evaporación, el lavado, la sedimentación, la separación, la cristalización o una combinación de dos o más pasos; sin embargo, no debe limitarse a ello ni de ese modo.

En otra realización ulterior de la invención, las corrientes de destilado obtenidas de los pasos de destilación precedentes pueden someterse a un procedimiento ulterior que comprende los pasos de esterificación de las
50 corrientes de destilado con un alcohol en presencia de un catalizador de ácido para convertir los ácidos grasos contenidos en el mismo y producir una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos, reduciendo así el contenido de ácidos grasos en el aceite a menos de 3,50% en peso; destilar la mezcla esterificada para separar y extraer los ésteres de ácidos grasos de la misma; transesterificar la mezcla destilada con un alcohol en presencia de un catalizador básico para convertir los glicéridos presentes en la misma en ésteres de ácidos grasos y glicerina,
55 formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina y ésteres de ácidos grasos; purificar la mezcla transesterificada para extraer sustancialmente la glicerina de la misma; y destilar la mezcla purificada para extraer sustancialmente los ésteres de ácidos grasos, produciendo una composición que comprende una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de recuperación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, **caracterizado porque**, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres del aceite crudo se reduce a 3,50% en peso, o menor. por destilación, en el que la destilación se realiza utilizando dos columnas de destilación, una columna que opera a una temperatura de 90 a 200°C y una presión que oscila entre 10 y 100 kPa y la siguiente columna de 120 a 250°C y de 0,10 a 10 kPa, para producir una primera fracción enriquecida con carotenoides y una segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles, en el que el procedimiento comprende además los pasos de:
- 10 transesterificar la primera fracción en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos que contiene en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos y carotenoides, seguida de la destilación de la mezcla transesterificada para separar los carotenoides; y
- 15 esterificar la segunda fracción en presencia de un alcohol y un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos que contiene en ésteres de ácidos grasos, formando una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, seguida de la destilación de la mezcla esterificada para separar los tocotrienoles/tocoferoles.
- 20 **2.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el paso de transesterificación se realiza a una temperatura de 35 a 80°C bajo presión atmosférica, con o sin agitación, durante 0,50 a 12 horas.
- 20 **3.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el paso de destilación, después del paso de transesterificación, se lleva a cabo utilizando dos columnas de destilación, en una disposición secuencial, cada columna operando en condiciones de vacío y a una temperatura de 120 a 180°C, teniendo la primera columna una temperatura de operación inferior a la de la columna siguiente.
- 25 **4.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el paso de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de 5 a 90°C durante 0,5 a 6 horas, con o sin agitación.
- 30 **5.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el paso de destilación, después del paso de esterificación, se lleva a cabo utilizando dos columnas de destilación, en una disposición secuencial, cada columna operando en condiciones de vacío y a una temperatura de 120 a 180°C, teniendo la primera columna una temperatura de operación superior a la columna siguiente.
- 30 **6.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento comprende además un paso de separación de la glicerina de la mezcla transesterificada para producir una porción rica en éster, antes de destilar la mezcla transesterificada.
- 35 **7.** Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la glicerina se separa de la mezcla transesterificada por centrifugación o sedimentación gravitacional, produciendo una porción rica en glicerina y la porción rica en éster, en la que la porción rica en glicerina se extrae y neutraliza utilizando un ácido para recuperar la glicerina de la misma.
- 40 **8.** Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el procedimiento comprende además un paso de lavado de la mezcla transesterificada con un agente de lavado para eliminar el catalizador, los alcoholes sin reaccionar y otras impurezas; y el calentamiento de la porción lavada y transesterificada para reducir el contenido de humedad en la misma a menos del 0,30 % en peso, en el que el paso de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 35 a 80°C en vacío o a una presión de 100 kPa durante 0,5 a 12 horas.
- 45 **9.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento comprende además un paso de adición de un disolvente orgánico a la mezcla destilada transesterificada y el enfriamiento de la mezcla para producir carotenoides cristalizados, seguido de someter la mezcla resultante a centrifugación, produciendo así una capa superior y una capa inferior; en el que la capa inferior comprende carotenoides cristalizados en una cantidad de 28 a 45% en peso.
- 45 **10.** Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que la capa inferior se calienta a una temperatura de 45 a 80 °C en condiciones de vacío de 93,3 kPa a 100 kPa para evaporar el disolvente que contiene hasta un nivel inferior al 1%, o menor, para la recuperación de los carotenoides.
- 50 **11.** Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que la capa superior se somete a transesterificación en presencia de un alcohol y un catalizador básico para aumentar el contenido de carotenoides en la misma; y lavando de la mezcla obtenida de la misma con una solución de ácido metanólico para eliminar las impurezas presentes en la misma.