

**RECUPERACIÓN DE TOCOFEROLES/TOCOTRIENOS,
CAROTENOIDES, GLICEROL, ESTEROL Y ÉSTERES DE ÁCIDOS
GRASOS DE ACEITE VEGETAL CRUDO Y PROCESO
CORRESPONDIENTE**

5

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con la recuperación de constituyentes valiosos de los aceites. De modo más específico, la invención pertenece a un proceso que involucra un paso de tratamiento previo, como destilación o neutralización molecular, para reducir el contenido de ácidos grasos libres en el aceite de palma crudo u otro aceite vegetal, en el cual los aceites previamente tratados son sometidos a procesamiento ulterior con el fin de recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides, esterol de alta calidad y opcionalmente glicerol, así como ácidos grasos libres en forma de éster.

15

Antecedentes de la invención

A través de los años se ha identificado que los aceites vegetales crudos como los aceites de palma, palmiste, salvado de arroz, soya, girasol, canola, colza, semilla de algodón, cártamo y maíz contienen niveles elevados de fitonutrientes o constituyentes beneficiosos para la salud humana. Estos constituyentes beneficiosos pueden incluir, pero sin limitaciones, tocoferoles, tocotrienoles, carotenoides y esteroides.

Los tocoferoles y tocotrienoles son constituyentes valiosos de los aceites vegetales a causa de sus capacidades de actuar como antioxidantes y de ofrecer protección contra daños celulares en el cerebro, tumores y varios tipos de cánceres, así como para ayudar en la rehabilitación de las células dañadas. La singular estructura molecular de los tocotrienoles les imparte además características hipocolesterolémicas, ayudando de esta forma a mantener la salud del sistema cardiovascular. Específicamente, los

tocotrienoles pueden ayudar a bajar el nivel de colesterol en la sangre retirando el colesterol acumulado de las arterias.

Los carotenoides son pigmentos naturales sintetizados por las plantas que les imparten
5 colores amarillo, anaranjado 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 de manera intercambiable como provitamina A, que sirven como fuente de vitamina A. Otros carotenoides como la luteína, el licopeno y la zeaxantina no se
10 pueden convertir en vitamina A, pero siguen concitando especial interés porque son buenos antioxidantes.

Los esteroides provenientes de las plantas, por otra parte, son reconocidos por sus capacidades de bloquear la absorción de los esteroides y reducir el nivel de colesterol en la sangre. Dado que los esteroides de las plantas son prácticamente idénticos a los
15 esteroides, compiten entre sí por la absorción en el intestino delgado. No obstante, los seres humanos absorben poco los esteroides de las plantas y estos compuestos parecen bloquear la absorción de los esteroides de la dieta, reduciendo de esta forma el nivel de colesterol en la sangre, así como el riesgo de enfermedad coronaria. Algunos estudios de investigación también han demostrado que los esteroides de las plantas poseen
20 características anticancerosas, antiinflamatorias, antiaterogénicas y antioxidantes.

En vista de lo anterior, se desea extraer o recuperar estos constituyentes beneficiosos de los aceites vegetales crudos. En el pasado se han presentado numerosas técnicas de recuperación, como extracción con solventes, fraccionamiento con solventes,
25 tratamiento con resinas de intercambio iónico y métodos cromatográficos. No obstante, estas técnicas adolecen de varias desventajas, incluidas baja productividad, sustancial degradación de los constituyentes a lo largo del proceso, uso de solventes orgánicos carcinogénicos, etc. De acuerdo con lo anterior, existe la necesidad de un método mejorado de recuperación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de los

aceites.

La presente invención proporciona un proceso para aislar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceites crudos, en particular aceites de palma y destilados del aceite de palma refinado, y al mismo tiempo recuperar glicerol y ácidos grasos libres en forma de ésteres. Con el fin de mejorar todavía más la calidad de los componentes recuperados/aislados, se utilizan bien sea la destilación o la neutralización molecular en la presente invención como un paso de tratamiento previo con el propósito de reducir el contenido de ácidos grasos en los aceites crudos antes de la recuperación de los componentes. Por consiguiente, se facilita la producción de una mayor cantidad de fitonutrientes (con base en la pureza y el rendimiento en masa) y un material de partida más limpio para los procesos corriente abajo. Más importante aún, podrían usarse varias composiciones de aceite con alto contenido de ácidos grasos libres en la presente invención para la recuperación de los fitonutrientes, lo cual le imparte versatilidad, así como el tipo de aceite empleado.

Resumen de la invención

Uno de los objetos de la invención es proporcionar un proceso para aislar tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceites crudos, en particular aceites de palma y destilados del aceite de palma refinado, y al mismo tiempo recuperar glicerol y ácidos grasos libres en forma de ésteres.

Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso que utiliza la destilación o neutralización molecular como un paso de tratamiento previo para reducir el contenido de ácidos grasos libres en los aceites crudos antes de que sean sometidos a procesamiento ulterior, mejorando de esta forma la calidad de los componentes que se recuperan o aíslan de los aceites.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un proceso para el aislamiento y la

recuperación de tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides y esteroides sin que sean degradados o modificados a lo largo del proceso.

Otro objeto de la invención es utilizar la transesterificación como un paso posterior al procesamiento con el propósito de aumentar todavía más el contenido de carotenoides allí presentes hasta más de 20% en peso.

La invención alcanza por lo menos uno de los objetos precedentes, en todo o en parte. Una de las modalidades de la invención describe un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a menos de 3,50% en peso.

De preferencia, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce por medio de destilación o neutralización.

Una de las modalidades preferidas de la invención describe un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a menos de 3,50% en peso por medio de destilación. De preferencia, la destilación se lleva a cabo para producir una primera fracción enriquecida con carotenoides y una segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles. El proceso de recuperación comprende los pasos de transesterificar la primera fracción en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos y carotenoides, seguido de la destilación de la mezcla transesterificada para separar los carotenoides; y esterificar la segunda fracción en presencia de un alcohol y un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos allí contenidos en ésteres de ácidos

grasos, formando una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, seguido de la destilación de la mezcla esterificada para separar los tocotrienoles/tocoferoles.

- 5 Una modalidad adicional de la invención describe un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a menos de 3,50% en peso por medio de neutralización. De preferencia, la neutralización se lleva a cabo de tal manera que una solución básica se
10 adiciona al aceite crudo para convertir los ácidos grasos en sales, las cuales van a ser separadas usando uno o más filtros, centrífugas o separadores.

- El proceso de recuperación de acuerdo con la modalidad adicional de la invención comprende los pasos de, después de neutralizar el aceite crudo para reducir su contenido
15 de ácidos grasos libres, transesterificar el aceite neutralizado en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una fracción rica en ésteres y una fracción rica en glicerol; separar la fracción rica en ésteres de la fracción rica en glicerol; destilar la fracción rica en ésteres para producir una corriente concentrada que comprende
20 tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides; transesterificar aún más la corriente concentrada en presencia de un alcohol y un catalizador básico para formar una fracción enriquecida en ésteres y una fracción rica en glicerol; y repetir los pasos de transesterificación, separación y destilación de forma secuencial y repetidas veces para obtener una composición con una concentración predeterminada de
25 tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.

La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente fácilmente apreciará que la invención está bien adaptada para realizar los aspectos y obtener los resultados y ventajas mencionadas, así como las inherentes. Las modalidades que aquí

se describen no tienen por objeto constituirse en limitaciones del alcance de la invención.

Descripción detallada de la invención

5

En lo sucesivo, la invención será descrita de acuerdo con las modalidades preferidas de la presente invención y mediante referencia a la descripción y los dibujos que la acompañan. No obstante, ha de entenderse que la limitación de la descripción a las modalidades preferidas de la invención y a los dibujos tiene por único objeto facilitar la discusión de la presente invención y se prevé que la persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente pueda diseñar varias modificaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones que se anexan.

La presente invención se relaciona con un proceso que involucra un paso de tratamiento previo, como destilación y neutralización molecular, para reducir el contenido de ácidos grasos libres en el aceite vegetal crudo, en virtud del cual los aceites pretratados con bajo contenido de ácidos grasos se someten a procesamiento ulterior para la recuperación de constituyentes que incluyen tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides, esteroides y opcionalmente, gliceroides así como ácidos grasos libres, en forma de éster.

20

El aceite vegetal crudo al cual se hace referencia aquí de preferencia tiene una composición que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides, esteroides, ácidos grasos y glicéridos incluidos monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, que se caracteriza porque los ácidos grasos libres se encuentran presentes en una cantidad de más de 3,50% en peso de la composición total. Otros tipos de aceite crudo como aceite de palma crudo, aceite de palma roja, aceite de oleína de palma roja, aceite de fibra de palma roja y aceite de palma destilado también pueden ser procesados siguiendo el proceso que se ilustra a lo largo de la descripción.

25

Deberá apreciarse que el término “tocotrienol/tocoferol” o “tocoferol/tocotrienol” tal como se usa a todo lo largo de la descripción se referirá a cualquiera o a una combinación de tocotrienol y tocoferol.

- 5 La presente invención proporciona un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a menos de 3,50% en peso. De preferencia, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite crudo se reduce sometiendo el aceite crudo a destilación o neutralización.
- 10 Una de las modalidades preferidas de la invención revela un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a menos de 3,50% en peso por medio de destilación. La
- 15 destilación que se ilustra en este paso de preferencia es destilación al vacío, y puede involucrar una o más columnas de destilación para producir una primera fracción enriquecida con carotenoides y una segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles.
- 20 En una modalidad preferida, la destilación se lleva a cabo en dos columnas de destilación dispuestas en serie, en donde la primera columna opera a una temperatura de 90 a 200°C y a una presión que varía de 10 a 100 kPa y la segunda columna opera a 120 a 250°C y a 0,10 a 10 kPa. Una proporción sustancial de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos se separa del aceite crudo como destilado de la primera
- 25 columna de destilación, reduciendo de esta forma la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite. Los componentes remanentes del aceite dejan la primera columna de destilación como una corriente residual para alimentar la segunda columna para la ulterior separación de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos. En la segunda columna de destilación, los tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos

son separados sustancialmente para producir una corriente de fondo rica de carotenoides, designada como la primera fracción mencionada en la descripción precedente. De manera correspondiente, los tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y ácidos grasos recuperados de la segunda columna de destilación como una corriente
5 destilada, así como la corriente destilada de la primera columna de destilación, componen la segunda fracción, la cual está enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles.

En otra modalidad preferida, antes de la destilación el aceite crudo es calentado, o sometido a un secador al vacío de aerosol por boquilla o un secador de columna para
10 reducir el contenido de humedad hasta por debajo de 0,30% en peso. De preferencia, el proceso de secado se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 80°C en el vacío o a una presión de 100 kPa (equivalente a 76 cm Hg) durante 0,5 a 24 horas.

Deberá apreciarse que el término “destilación” tal como se usa a lo largo de la
15 descripción no se limitará solamente a la destilación molecular, sino que también se refiere a otros tipos de destilación, dependiendo de las propiedades del o los componentes que se van a recuperar.

El proceso de acuerdo con la modalidad preferida de la invención comprende los pasos
20 de recuperación de transesterificar la primera fracción en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos y carotenoides, seguido de la destilación de la mezcla transesterificada para separar los carotenoides; y esterificar la segunda fracción en
25 presencia de un alcohol y un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos, formando una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, seguido de la destilación de la mezcla esterificada para separar los tocotrienoles/tocoferoles.

Antes de transesterificar la primera fracción, es deseable eliminar la humedad allí contenida mediante calentamiento de tal manera que la humedad se evapore, reduciendo de esta forma el contenido de humedad de la primera fracción hasta un nivel de menos de 0,30% en peso.

5

A continuación, la primera fracción con contenido reducido de humedad es transesterificada en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos presentes en el aceite en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando así una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos, carotenoides y otras impurezas, como esteroides y glicéridos. El alcohol que se usa en la transesterificación de la primera fracción de preferencia es un alcohol de alquilo inferior como metanol, etanol, isopropanol y butanol, en tanto que el catalizador básico es metóxido de sodio, hidróxido de sodio en metanol, metóxido de potasio o hidróxido de potasio en metanol. También haciendo referencia a la modalidad preferida de la invención, la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 12 horas bajo presión atmosférica, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación continua a 30 a 80 rpm. La proporción de la primera fracción rica en carotenoides a la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) puede variar de 0,5-10:1.

20

De acuerdo con la modalidad preferida de la invención, es deseable separar la glicerina de la mezcla transesterificada. Esto se puede lograr sometiéndola a centrifugación o sedimentación gravitacional para producir una porción rica en ésteres y una porción rica en glicerina que comprende 20 a 40% en peso de glicerina.

25

La porción rica en glicerina es neutralizada usando un ácido como ácido clorhídrico, ácido acético o ácido sulfúrico, a una temperatura de 35 a 90°C, para convertir el exceso de catalizador básico allí presente en una sal que puede ser fácilmente separada de la glicerina, dando como resultado 75 a 90% en peso de glicerina. De preferencia, la

neutralización se lleva a cabo durante 0,5 a 24 horas, con el fin de asegurar la conversión completa. A continuación, la mezcla resultante es sometida a un paso de sedimentación durante 0,5 a 12 horas, para separar otros posibles materiales residuales del aceite de la glicerina. Una vez removidos estos materiales residuales del aceite, la mezcla de
5 producto remanente es calentada, bajo agitación continua, a una temperatura de 70 a 100°C en el vacío (o a una presión equivalente a 100 kPa o 76 cm Hg), con el fin de remover la humedad o la solución allí presente por evaporación.

La porción rica en ésteres obtenida de la centrifugación o sedimentación gravitacional
10 de la primera mezcla es sometida a lavado con agua bien sea a favor o en contra de la corriente, con el propósito de remover sustancialmente el exceso de catalizador y, posiblemente, el alcohol sin reaccionar y otras impurezas como jabones y compuestos indeseables hidrosolubles que se pueden formar durante el proceso. En este paso se puede usar agua caliente o fría, pero de preferencia se usa agua caliente a una
15 temperatura que varía de 40 a 80°C. Según la preferencia de la presente invención, el paso de lavado se lleva a cabo repetidas veces hasta cuando el pH de la porción rica en ésteres cae hasta un intervalo de 6 a 8.

Después del lavado, el contenido de humedad en la porción rica en ésteres se puede
20 aumentar hasta cerca de 2% en peso o menos. Por consiguiente, reviste particular interés reducir el contenido de humedad allí contenido a menos de 0,30% en peso antes de someter a procesamiento ulterior. Esto se puede lograr mediante secado por calentamiento o al vacío de la porción rica en ésteres lavada a una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 12 horas, en el vacío o a una presión de 100 kPa (equivalente a 76
25 cm Hg) eliminando sustancialmente la humedad allí presente.

Después de reducir el contenido de humedad de la porción rica en ésteres a menos de 0,30%, la resultante porción rica en ésteres es destilada para recuperar los carotenoides de la fracción rica en ésteres. Debe observarse que la destilación en este paso es similar

- a la que se usa para reducir el contenido de ácidos grasos, como se mencionó arriba. Específicamente, la destilación es destilación al vacío llevada a cabo en dos columnas de destilación dispuestas en serie, en donde la primera columna opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 10 a 100 kPa, y la otra columna (dispuesta después
- 5 de la primera columna) opera a 120 a 180°C y a 0,1 a 10 kPa. La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente debe apreciar el hecho de que la primera columna de destilación tiene una temperatura operativa menor que la columna siguiente.
- 10 De la primera columna, los ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles se recuperan en principio como un destilado, en tanto que todos los demás componentes que permanecen sin recuperar son descargados como una corriente residual que va a alimentar la siguiente columna para la separación de los carotenoides. De nuevo, una
- 15 porción sustancial de ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles es removida 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 residual concentrada en carotenoides, en la cual los carotenoides se encuentran presentes en una cantidad de 8 a 20% en peso.
- 20 En otra modalidad preferida, antes de la destilación, la porción rica en ésteres es calentada, o sometida a secado en columna o por destilación al vacío, para reducir el contenido de humedad hasta por debajo de 0,01% en peso.

- En otra modalidad preferida, las corrientes destiladas obtenidas en este paso de
- 25 destilación, que comprenden ésteres de ácidos grasos y tocotrienoles/tocoferoles, se pueden someter a procesamiento ulterior para producir corrientes con una concentración más alta de tocotrienoles/tocoferoles o venderlas en el mercado global tal como se obtienen.

La corriente residual concentrada en carotenoides, o designada de forma intercambiable como “mezcla transesterificada destilada”, es sometida a procesamiento ulterior. De preferencia, la mezcla transesterificada destilada es tratada con un solvente orgánico como hexano, heptano o pentano. La mezcla resultante se agita y enfría continuamente, formando carotenoides cristalizados. A continuación, la mezcla es centrifugada, produciendo una capa superior líquida y una capa inferior semisólida, en la cual la capa inferior comprende carotenoides cristalizados en una cantidad de 28 a 45% en peso.

De preferencia, la capa inferior es sometida a evaporación usando un evaporador convencional para eliminar el solvente allí contenido para recuperar los carotenoides. Luego de calentar hasta una temperatura de 45 a 80°C en el vacío a una presión equivalente a 70 a 75 cm Hg, el solvente se evapora sustancialmente, reduciendo de esta forma el contenido de solvente hasta un nivel de 1% o menos. En una modalidad preferida, la evaporación se lleva a cabo durante 0,5 a 96 horas, en donde una vez removido el solvente, se produce un compuesto parecido a un lodo, espeso y viscoso en textura y apariencia física.

La capa superior opcionalmente puede ser transesterificada en presencia de un alcohol y un catalizador básico. Deberá apreciarse que este paso adicional de transesterificación ayuda a aumentar el contenido de carotenoides en la capa superior hasta un nivel de más de 20% en peso. El alcohol que se usa en este paso de preferencia es un alcohol de alquilo inferior, más de preferencia metanol, en tanto que se usan bien sea metóxido de sodio o metóxido de potasio como catalizador básico. Todavía en referencia a la modalidad preferida, la transesterificación de la capa superior se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 60°C a presión atmosférica, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación. También se prefiere que la proporción de la capa superior a la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de sal de metóxido y metanol) es de 4:5.

Después de transesterificar la capa superior, la mezcla de producto transesterificada que

de ella se forma se lava poniéndola en contacto con una solución metanólica ácida, que de preferencia contenga de 1 a 2% en peso de ácido clorhídrico, para eliminar las impurezas indeseables allí presentes. Se debe apreciar que ese paso de lavado se lleva a cabo en condición de calentamiento ligero, en particular a una temperatura de 28 a 50°C bajo presión atmosférica, y que la proporción de solución metanólica ácida a la mezcla de producto transesterificada se encuentra en un intervalo de 4-7:1. A continuación, la mezcla de producto lavada se seca, formando un producto que comprende carotenoides en una cantidad de 20 a 30% en peso.

- 10 De acuerdo con la descripción precedente, la segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles es esterificada 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 que comprende esencialmente glicéridos, ésteres de ácidos grasos, esteroides y tocoferoles/tocotrienoles. De preferencia, el alcohol que se usa en este paso de esterificación es un alcohol de alquilo inferior como metanol, etanol, isopropanol y butanol, en tanto que como catalizador ácido se pueden usar ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico u otro ácido apropiado. Según la preferencia de la presente invención, la esterificación ácida se lleva a cabo a una temperatura de 5 a 90°C durante 0,5 a 6 horas, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación. La proporción del catalizador ácido al alcohol de alquilo inferior en la solución de esterificación puede variar de 0,005-5:1.

- A continuación, la mezcla esterificada es sometida a lavado con agua a favor o en contra de la corriente con el propósito de remover sustancialmente el exceso de catalizador, el alcohol sin reaccionar y otras posibles impurezas. Más de preferencia, la mezcla esterificada es lavada repetidas veces hasta cuando el pH de la mezcla alcanza un intervalo de 6 a 8. En este paso se puede usar agua caliente o fría pero de preferencia se usa agua calentada a una temperatura que varía de 35 a 90°C.

La mezcla esterificada lavada entonces se calienta con el propósito de evaporar y remover sustancialmente la humedad allí contenida. El paso de calentamiento de preferencia se lleva a cabo a una temperatura de 35 a 80°C durante 0,5 a 10 horas en condiciones atmosféricas. Por consiguiente, el contenido de humedad se reduce a una
5 cantidad de menos de 0,30% en peso.

De acuerdo con la modalidad preferida, la mezcla esterificada es destilada después del secado para la recuperación de tocoferoles/tocotrienoles. Igual que sucede con los pasos de destilación arriba mencionados, la destilación mencionada en este paso también es
10 destilación al vacío. De preferencia, este paso de destilación se lleva a cabo en dos columnas de destilación dispuestas de forma secuencial, una columna opera a una temperatura de 120 a 180°C y una presión de 0,01 a 10 kPa, y la siguiente columna opera a 120 a 180°C y 0,01 a 3 kPa. La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente debe apreciar que la primera columna de destilación tiene una
15 temperatura operativa menor que la columna siguiente.

De la columna que opera a 0,01 a 10 kPa, los ésteres de ácidos grasos se recuperan en principio como un destilado. El resto de los componentes que salen de la columna como una corriente residual van a alimentar la otra columna, la cual opera a 0,01 a 3 kPa, para
20 la separación de los tocoferoles/tocotrienoles. De manera similar, los ésteres de ácidos grasos son sustancialmente removidos de la columna como un destilado, en tanto que se recupera una corriente residual que comprende tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y glicéridos, en virtud de lo cual los tocotrienoles/tocoferoles se encuentran presentes en una cantidad que varía de 1 a 5% en peso. Más de preferencia, antes de la destilación,
25 la segunda fracción es calentada aún más, o sometida a un secador de columna o destilación al vacío, para reducir más el contenido de humedad hasta por debajo de 0,01% en peso.

La corriente residual de la destilación, o designada de forma intercambiable como

“mezcla esterificada destilada”, es sometida a otro proceso de transesterificación en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando así una mezcla de producto que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos, esteroides, tocoferoles y tocotrienoles. De preferencia, el alcohol que se usa en el paso de transesterificación es un alcohol de alquilo inferior como metanol, etanol, isopropanol y butanol, en tanto que el catalizador básico puede ser o bien metóxido de sodio o metóxido de potasio. Se prefiere 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 de preferencia con agitación. También se prefiere que la proporción de la mezcla de producto a la solución de esterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) pueda variar de 0,5-10:1.

Todavía en referencia a la modalidad preferida de la invención, la mezcla de producto obtenida de la transesterificación de la mezcla esterificada destilada es sometida a otra destilación en etapas múltiples para la recuperación de más tocoferoles/tocotrienoles.

Más de preferencia, antes de la destilación, la mezcla de producto es sometida a lavado con agua a favor o en contra de la corriente para eliminar el exceso de catalizador, el alcohol sin reaccionar y otras posibles impurezas, como esteroides. También es deseable lavar la mezcla de producto repetidas veces hasta cuando el pH de la porción rica en ésteres alcance un intervalo de 6 a 8. En este paso de lavado se puede usar agua caliente o fría, pero de preferencia se usa agua caliente a una temperatura que varía de 40 a 80°C.

A continuación, la mezcla de producto lavada es calentada para reducir el contenido de humedad a una cantidad de menos de 0,30% en peso. Deberá apreciarse que la condición de calentamiento en este paso es idéntica a la que se mencionó arriba, en la cual la mezcla de producto lavada es calentada a 35 a 80°C bajo presión atmosférica durante 0,5 a 10 horas.

- Una vez que se elimina la humedad de la mezcla de producto, la mezcla de producto seca es destilada para la recuperación adicional de tocoferoles/tocotrienoles. Se prefiere que la destilación se lleve a cabo como se ilustró para la destilación en los pasos anteriores. Las columnas se disponen de forma secuencial, una columna opera a una temperatura de 120 a 180°C y una presión de 0,01 a 1 kPa y la columna siguiente opera a 120 a 180°C y 0,01 a 3 kPa. La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente apreciará de nuevo que la primera columna de destilación tiene una temperatura operativa menor que la columna siguiente. Al igual que en las operaciones de destilación en la descripción precedente, los ésteres de ácidos grasos se recuperan en principio como un destilado de la columna opera a la presión de 0,01 a 1 kPa. Los componentes restantes son removidos como una corriente residual que va a alimentar la columna siguiente para recuperar los tocoferoles/tocotrienoles. De la siguiente columna de destilación, los ésteres de ácidos grasos son sustancialmente removidos como destilado, en tanto que la corriente residual es una composición que tiene una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y otras posibles impurezas. En la presente invención, la composición de preferencia comprende tocotrienoles/tocoferoles en una cantidad que varía de 5 a 35% en peso.
- En otra modalidad preferida, antes de la destilación, la mezcla de producto es calentada, o sometida a un secador de columna, para reducir el contenido de humedad hasta por debajo de 0,01% en peso.

- Dado que hay presencia de esteroides en la composición deseada, es preferible someter la composición deseada a cristalización en presencia de un alcohol a baja temperatura para separar esteroides y glicéridos allí presentes, si los hay (como monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos) en forma de cristales. El alcohol que se usa en este paso de preferencia es un alcohol de alquilo inferior, como 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 tras la adición de un alcohol y la mezcla así formada se enfría a una temperatura de -30 a 0°C durante un periodo de 12 horas a 3 días. Durante el paso de cristalización, la mezcla opcionalmente, pero de preferencia, se somete a agitación continua.

5

Como resultado de la cristalización se forman cristales de esteroides y cristales de glicéridos. Al repetir varias veces el paso de cristalización se facilita asegurar la óptima recuperación de esteroides y glicéridos. A continuación los cristales se filtran de la solución. Deberá apreciarse que se puede usar cualquier medio de separación sólido-líquido en este paso. Entonces los cristales se someten a procesamiento ulterior para evaporar el solvente allí contenido por medio de calentamiento o por otro medio de secado.

La solución líquida remanente es calentada para eliminar el alcohol allí presente, obteniendo 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, esteroides, carotenoides y CoQ10.

Es posible apreciar que los pasos ilustrados en la descripción precedente se pueden realizar más de una vez, o repetidas veces, en las mismas condiciones operativas aquí especificadas, para producir un resultado con composición o contenido deseable. Los pasos aquí mencionados pueden incluir transesterificación, esterificación, evaporación, lavado, sedimentación, separación, cristalización o una combinación de dos o más pasos; no obstante, no deberá limitarse a ello o por ello.

25

Una modalidad adicional de la presente invención es un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de aceite vegetal crudo, que se caracteriza porque, antes de los pasos de recuperación, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite se reduce a 3,50% en peso, por neutralización. De preferencia, la

neutralización se lleva a cabo de tal manera que una solución básica, como solución cáustica, se adiciona al aceite crudo para convertir los ácidos grasos en sales que se pueden separar fácilmente por filtración. Deberá apreciarse que la preparación de la solución cáustica es común en el estado de la técnica, en virtud de lo cual la disolución de la soda cáustica (hidróxido de sodio en hojuelas) en agua forma la solución cáustica deseada.

De acuerdo con la modalidad adicional de la invención, la proporción del aceite crudo y la solución cáustica adicionada al aceite crudo debe estar en un intervalo de 1:0,030-0,035. Tras la adición de la solución cáustica al aceite crudo, la neutralización tiene lugar a una temperatura de 40 a 80°C bajo presión atmosférica, con o sin agitación, pero de preferencia bajo agitación continua, durante 20 a 90 min. La mezcla resultante se somete entonces a separación por centrifugación o sedimentación gravitacional, seguido de decantación, con el fin de recuperar la fase oleosa (también designada de forma intercambiable como “aceite neutralizado” en lo sucesivo) de la fase acuosa que contiene solución cáustica sin reaccionar, agua formada durante la neutralización y las sales de ácidos grasos. Cabe anotar que después de la neutralización el contenido de ácidos grasos libres en la fase oleosa ha disminuido a menos de 3,50% en peso, como se mencionó en la descripción precedente.

20

El proceso de acuerdo con la modalidad adicional de la invención comprende los pasos de transesterificar el aceite neutralizado en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos allí contenidos en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una fracción rica en ésteres y una fracción rica en glicerol; separar la fracción rica en ésteres de la fracción rica en glicerol; destilar la fracción rica en ésteres para producir una corriente concentrada que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides; transesterificar aún más la corriente concentrada en presencia de un alcohol y un catalizador básico para formar una fracción enriquecida en ésteres y una fracción rica en glicerol; y repetir los pasos de

transesterificación, separación y destilación de forma secuencial y repetidas veces para obtener una composición con una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.

- 5 Antes de la transesterificación, se prefiere someter el aceite neutralizado a un paso de calentamiento, porque el aceite neutralizado que se obtuvo en el paso precedente todavía puede contener sustancias acuosas indeseables, como humedad. En una modalidad preferida, el paso de calentamiento se lleva a cabo sometiendo el aceite neutralizado a una temperatura de 40 a 80°C en el vacío o a una presión equivalente a
- 10 100 kPa (o 76 cm Hg) bajo agitación, durante 0,5 a 12 horas, con el fin de separar los compuestos acuosos del aceite neutralizado, así como para reducir el contenido de humedad en el aceite neutralizado hasta un nivel de menos de 0,20% en peso.

- A continuación, el aceite neutralizado con contenido reducido de humedad es
- 15 transesterificado en presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos presentes en el aceite en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando así una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos, carotenoides y otras impurezas, como esteroides y glicéridos. El alcohol que se usa en transesterificación del aceite neutralizado de preferencia es un alcohol de alquilo
- 20 inferior como metanol, etanol, isopropanol y butanol, en tanto que el catalizador básico es metóxido de sodio, hidróxido de sodio con metanol, metóxido de potasio o hidróxido de potasio con metanol. También en referencia a la modalidad preferida de la invención, la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 80°C para 20 a 90 min bajo presión atmosférica, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación
- 25 continua a 30 a 80 rpm. La proporción del aceite neutralizado a la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) puede variar de 0,5-10:1.

De acuerdo con la modalidad preferida de la invención, es deseable separar los

glicéridos de la mezcla transesterificada. Esto se puede lograr sometiéndola a centrifugación o sedimentación gravitacional para producir una fracción rica en ésteres y una fracción rica en glicerina.

- 5 La fracción rica en glicerina es neutralizada usando un ácido como ácido clorhídrico, ácido acético o ácido sulfúrico, a una temperatura de 35 a 90°C, para convertir el exceso de catalizador básico allí presente en una sal que puede ser fácilmente separada de la glicerina, dando como resultado 75 a 90% en peso de glicerina. De preferencia, la neutralización se lleva a cabo durante 0,5 a 24 horas, con el fin de asegurar la conversión
- 10 completa. A continuación, la mezcla resultante es sometida a un paso de sedimentación durante 0,5 a 12 horas, para separar otros posibles materiales residuales del aceite de glicerina. Una vez removido estos materiales residuales del aceite, la mezcla de producto remanente es calentada, bajo agitación continua, a una temperatura de 70 a 100°C en el vacío (o a una presión equivalente a 100 kPa o 76 cm Hg), con el fin de
- 15 remover la humedad o la solución allí presente por evaporación.

Al mismo tiempo, la porción rica en ésteres obtenida se somete a lavado bien sea a favor o en contra de la corriente con un agente de lavado como agua, con el propósito de remover sustancialmente el exceso de catalizador y, posiblemente, el alcohol sin

20 reaccionar y otras impurezas como jabones que se pueden formar durante el proceso y compuestos indeseables hidrosolubles. En este paso se puede usar agua caliente o fría, pero de preferencia se usa agua caliente a una temperatura que varía de 40 a 80°C. Según la preferencia de la presente invención, el paso de lavado se lleva a cabo repetidas veces hasta cuando el pH de la porción rica en ésteres cae hasta un intervalo de 6 a 8.

25

Después del lavado, el contenido de humedad en la porción rica en ésteres se puede aumentar hasta cerca de 2% en peso. Por consiguiente, se prefiere reducir el contenido de humedad allí contenido a menos de 0,30% en peso antes de someterlo al siguiente paso de procesamiento. Esto se puede lograr mediante secado por calentamiento o al

vacío de la porción rica en ésteres lavada a una temperatura de 40 a 70°C durante 0,5 a 6 horas, en el vacío o a una presión de 100 kPa (equivalente a 76 cm Hg), de preferencia con recirculación, para eliminar sustancialmente la humedad allí presente.

- 5 Después de reducir el contenido de humedad de la fracción rica en ésteres a menos de 0,30% en peso, la fracción rica en ésteres resultante es destilada para producir una corriente concentrada que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides. Debe observarse que la destilación en este paso es similar a la de la descripción precedente. Específicamente, la destilación es destilación al vacío que se
- 10 puede llevar a cabo en una única etapa o en múltiples etapas, dependiendo de la preferencia del usuario o la composición deseada de los tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y/o esteroides en la corriente concentrada. De preferencia, la destilación al vacío se lleva a cabo 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.

15

- En otra modalidad preferida, se realiza una destilación de dos pasos, en donde de la primera columna de destilación 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 en principio como un destilado, en tanto que todos los demás componentes que permanecen sin recuperar son
- 20 descargados como residuo que va a alimentar la siguiente columna, la cual opera a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0,001 a 0,01 kPa. Una porción sustancial de ésteres de ácidos grasos es removida de nuevo como destilado, dando como resultado una corriente residual concentrada en tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.

25

En otra modalidad preferida, antes de la destilación la fracción rica en ésteres es calentada, o sometida a un secador de columna o destilación al vacío, para reducir el contenido de humedad hasta por debajo de 0,01% en peso.

En otra modalidad, las corrientes destiladas obtenidas del paso de destilación, que comprenden principalmente ésteres de ácidos grasos, se pueden someter a procesamiento ulterior para producir corrientes con más alta pureza o venderlas en el mercado global tal como se obtienen.

5

- Tras la obtención de la corriente concentrada que comprende tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides, esta es transesterificada adicionalmente en presencia de un alcohol y un catalizador básico para formar una fracción enriquecida en ésteres y una fracción rica en glicerol. De preferencia, el alcohol que se usa en este paso es un alcohol de alquilo inferior como metanol, etanol, isopropanol y butanol, en tanto que el catalizador básico es metóxido de sodio, hidróxido de sodio con metanol, metóxido de potasio o hidróxido de potasio con metanol. También, se prefiere llevar a cabo la transesterificación a una temperatura de 40 a 80°C durante 20 a 90 min bajo presión atmosférica, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación continua a 30 a 80 rpm. La proporción del aceite neutralizado a la solución de transesterificación (es decir, la mezcla de catalizador básico y alcohol) puede variar de 0,5-10:1. Deberá apreciarse que la transesterificación adicional facilita aumentar el contenido de carotenoides en la corriente concentrada hasta un nivel de más de 20% en peso.
- 20 Como alternativa, la fracción enriquecida en ésteres puede someterse a pasos de transesterificación, separación y destilación repetidas veces y de forma secuencial hasta obtener una composición con una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.
- 25 Si la fracción enriquecida en ésteres obtenida en el paso de transesterificación adicional (y tras la separación de la fracción rica en glicerol) comprende la concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides, se prefiere someter la fracción enriquecida en ésteres a un paso de lavado, en el cual se pone en contacto con una solución metanólica ácida, que de preferencia contiene 1 a 2% en peso

de ácido clorhídrico, para eliminar las impurezas indeseables allí presentes. Se debe apreciar que ese paso de lavado se lleva a cabo en condición de calentamiento ligero, en particular a una temperatura de 28 a 50°C bajo presión atmosférica, y que la proporción de solución metanólica ácida a la fracción enriquecida en ésteres se encuentra en un intervalo de 4-7:1. A continuación, la fracción enriquecida en ésteres lavada es secada, formando así una composición que comprende una concentración aumentada de carotenoides, en particular una cantidad de 20 a 50% en peso.

Tras el secado, se prefiere someter la composición deseada a cristalización en presencia de un alcohol a baja temperatura para separar esteroides y glicéridos, si están allí presentes, (como monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos) en forma de cristales. El alcohol que se usa en este paso de preferencia es un alcohol de alquilo inferior, como metanol, etanol, propanol, butanol o una combinación de los mismos. La mezcla así formada se enfría entonces a una temperatura de -30 a 0°C durante un periodo de 12 horas a 3 días. Durante el paso de cristalización, la mezcla opcionalmente, pero de preferencia, se somete a agitación continua.

Se forman cristales de esteroides y cristales de glicéridos resultantes de la cristalización, si están presentes. Al repetir varias veces el paso de cristalización, se facilita asegurar una óptima recuperación de esteroides y glicéridos. A continuación los cristales se filtran de la solución. Deberá apreciarse que se puede usar cualquier medio de separación sólido-líquido en este paso. Entonces los cristales se someten a procesamiento ulterior para evaporar el alcohol allí contenido por medio de calentamiento o por otro medio de secado.

25

La solución líquida remanente es calentada para eliminar el alcohol allí presente, obteniendo así una composición concentrada que comprende principalmente tocotrienoles/tocoferoles y carotenoides. La composición concentrada también puede contener cantidades traza de otros compuestos como escualeno, esteroides, carotenoides

y CoQ10. La composición concentrada opcionalmente se puede someter a un paso de procesamiento ulterior con el fin de recuperar carotenoides usando hexano, produciendo así una composición que comprende en principio tocotrienoles/tocoferoles.

5

Es posible apreciar que los pasos ilustrados en la descripción precedente se pueden realizar más de una vez, o repetidas veces, en las mismas condiciones operativas que aquí se especifican, para producir un resultado con composición o contenido deseable. Los pasos aquí mencionados pueden incluir transesterificación, esterificación, 10 evaporación, lavado, sedimentación, separación, cristalización o una combinación de dos o más pasos; no obstante, no deberá limitarse a ello o por ello.

En otra modalidad de la invención, las corrientes destiladas obtenidas de los pasos precedentes de destilación se pueden someter a procesamiento adicional que comprende 15 los pasos de esterificar las corrientes destiladas con un alcohol en presencia de un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos allí contenidos para producir una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos, reduciendo de esta forma el contenido de ácidos grasos en el aceite a menos de 3,50% en peso; destilar la mezcla esterificada para separar y remover los ésteres de ácidos grasos de ella; transesterificar 20 la mezcla destilada con un alcohol en presencia de un catalizador básico para convertir los glicéridos allí presentes en ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina y ésteres de ácidos grasos; purificar la mezcla transesterificada para remover sustancialmente la glicerina de ella; y destilar la mezcla purificada para remover sustancialmente los ésteres de ácidos grasos, 25 produciendo una composición que comprende una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles.

La revelación incluye lo contenido en las reivindicaciones que se anexan, así como en la anterior descripción. Si bien esta invención ha sido descrita aquí en su forma

preferida con un grado de particularidad, se entiende que la revelación de la forma preferida solo se ha hecho a manera de ejemplo y que pueden hacerse numerosos cambios de los detalles de construcción y la combinación y disposición de las partes sin apartarse del alcance de la invención.