

5 **RECUPERACIÓN DE TOCOFEROLES/TOCOTRIENOLES, GLICERINA,
ESTEROLES Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS A PARTIR DE DESTILADO DE
ACEITE VEGETAL Y EL PROCESO DE LA MISMA**

Campo de la Invención

10

El presente invento se relaciona con la recuperación de componentes valiosos a partir de destilados de aceite vegetales de refinerías. Más específicamente, la invención se refiere a un proceso de pasos múltiples que utiliza la esterificación, la destilación y la transesterificación para recuperar tocotrienoles/tocoferoles, esteroides y opcionalmente glicerina, así como ácidos grasos libres en la forma de ésteres, de destilado de aceite de palma.

Antecedentes de la Invención

20 A lo largo de los años, los aceites vegetales en crudo como ser de palma, de palmiste, de salvado de arroz, de frijol de soya, de girasol, de canola, de colza, de semilla de algodón, de cártamo y de aceite de maíz han sido identificados como conteniendo altos niveles de componentes beneficiosos para la salud humana. Estos componentes beneficiosos pueden incluir pero no estar limitados a tocoferoles, tocotrienoles, carotenoides y esteroides.

25

Los tocoferoles y tocotrienoles son componentes valiosos de los aceites vegetales debido a sus habilidades para actuar como antioxidantes y para proveer protección contra el daño celular en el cerebro, tumores y varios tipos de cánceres, así como para asistir en la rehabilitación de células dañadas. La estructura molecular única de los tocotrienoles imparte aún más características hipo-colesterolémicas, de ese modo ayudando a mantener un sistema cardiovascular saludable. Específicamente, los tocotrienoles pueden ayudar a

30

- 5 reducir el nivel de colesterol en la sangre a través de la limpieza de las arterias del colesterol acumulado.

Los carotenoides son pigmentos naturales sintetizados por las plantas que imparten el color amarillo, naranja o rojo. De todos los carotenoides, el alfa-caroteno, el beta-caroteno y la
10 beta-criptoxantina son precursores de la vitamina A (o retinol), o de forma intercambiable conocidos como provitamina A, para servir como una fuente de vitamina A. Otros carotenoides como ser la luteína, el licopeno y la zeaxantina no pueden ser convertidos en vitamina A pero pueden ser aún de interés especial porque son buenos antioxidantes.

- 15 Los esteroides a base de plantas, por otra parte, son reconocidos por sus habilidades para bloquear la absorción de esteroides y para reducir el nivel de colesterol en la sangre. Debido a que los esteroides de las plantas son casi idénticos a los esteroides, ellos compiten el uno con el otro para la absorción en el intestino delgado. Sin embargo, los esteroides de las plantas son mal absorbidos por los humanos y aparentan bloquear la absorción de los
20 esteroides dietéticos, de este modo reduciendo 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 características anti-cáncer, anti-inflamatorias, anti-aterogénicas y antioxidantes

- 25 En vista de lo que antecede, se desea extraer o recuperar estos componentes beneficiosos de los aceites vegetales crudos. A menudo, durante la recuperación de estos componentes, una gran porción de los tocotrienoles y tocoferoles es perdida por varios flujos de destilado. Estos flujos de destilados típicamente comprenden tocotrienoles/tocoferoles en una cantidad de más de 0.10% por peso (o 1000 ppm). Sin embargo, estos flujos también
30 comprenden altos contenidos de ácidos grasos libres los cuales pueden ser más de 10% por peso. No sólo ácidos grasos libres, otros componentes como ser ésteres de esteroides,

- 5 monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, glicerina, etc. pueden también estar presentes en los flujos de destilados. Por lo tanto, para poder obtener una composición concentrada en tocotrienoles/tocoferoles, es necesario remover estas impurezas no deseadas de los destilados del aceite.
- 10 Numerosas técnicas de recuperación han sido presentadas en el pasado, como ser extracción con disolvente, fraccionamiento con disolvente, tratamiento de resina de intercambio de iones, y el método de cromatografía. Sin embargo, estas técnicas tienen varias desventajas, incluyendo bajo rendimiento, degradación sustancial de componentes a lo largo del proceso, uso de disolvente carcinogénico orgánico, etc. En consecuencia, existe
- 15 una necesidad de un método mejorado para la recuperación de tocotrienoles/tocoferoles.

La presente invención provee un proceso mejorado para el aislamiento de tocotrienoles/tocoferoles de los destilados del aceite de palma, y simultáneamente recuperando glicerina y ácidos grasos libres en la forma de ésteres. Para poder mejorar aún

20 más la calidad de los componentes recuperados, la esterificación ácida es utilizada como un paso de pre-tratamiento en la presente invención, y luego seguido por la transesterificación para remover los ácidos grasos presentes en la misma, antes de la recuperación de tocotrienoles/tocoferoles.

25 **Resumen de la Invención**

Uno de los objetos de la invención es proveer un proceso para el aislamiento de tocotrienoles, tocoferoles y esteroides de los destilados del aceite de palma, y simultáneamente recuperar glicerina y ácidos grasos libres en la forma de ésteres.

30

Otro objeto de la invención es proveer un proceso utilizando la esterificación ácida como

- 5 un paso pre-tratamiento para reducir el contenido de ácidos grasos en los aceites crudos antes de ser procesados aún más por la transesterificación, de este modo mejorando la calidad de los componentes recuperados o aislados de los aceites.

Aún otro objeto de la invención es proveer un proceso para el aislamiento y recuperación
10 de tocotrienoles/tocoferoles y opcionalmente otros componentes, como ser glicerina y esteroides, sin ser degradados o modificados a lo largo del proceso.

Aún otro objeto más de la invención es introducir la destilación multi-etapas como un paso de procesamiento posterior de manera que se incremente más la pureza de la composición
15 deseable.

Por lo menos uno de los objetos precedentes es cumplido, en su totalidad o en parte, por la invención, en la cual una de las realizaciones de la invención describe un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles del destilado de aceite vegetal comprendiendo los pasos
20 de esterificación del destilado del aceite vegetal con un alcohol en la presencia de un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos contenidos en ello para producir una mezcla esterificada que comprenda ésteres de ácidos grasos, de esa manera reduciendo el contenido de ácidos grasos en el aceite a menos del 3% por peso; destilando la mezcla esterificada para separar y remover los ésteres de ácido grasos de la misma;
25 transesterificando la mezcla destilada con un alcohol en la presencia de un catalizador básico para convertir los glicéridos presentes en la misma a ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina y ésteres de ácidos grasos; purificando la mezcla transesterificada para remover sustancialmente la glicerina de la misma; y destilando la mezcla purificada para remover sustancialmente los
30 ésteres de ácidos grasos, produciendo una composición que comprenda una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles.

5

En una realización preferida de la invención, el destilado del aceite vegetal es destilado de ácidos grasos de palma o cualquier destilado de aceite vegetal que comprenda ácidos grasos de más del 10% por peso de la composición total.

- 10 Según la realización previa, el destilado del aceite vegetal es sujeto a la esterificación, destilación, transesterificación y purificación antes de ser sujeto a destilación posterior. Preferiblemente, la esterificación es llevada a cabo en presencia de un catalizador ácido el cual puede ser ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico o ácido cítrico, mientras que la transesterificación es llevada a cabo en presencia de un catalizador básico como ser
- 15 metóxido sódico o metóxido potásico.

El paso de purificación mencionado en lo que antecede se refiere a la centrifugación o sedimentación gravitacional de forma para remover la glicerina de la mezcla transesterificada.

20

En otra realización preferida de la invención, el proceso adicionalmente comprende un paso de lavado de la mezcla esterificada, o de la mezcla purificada, para remover el catalizador, los alcoholes sin reacción y otras impurezas, seguido por el calentamiento de la mezcla lavada para reducir en contenido de humedad en ella a menos de 0.07 % de peso.

25

Aún otra realización preferida de la invención es un proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles del destilado de aceite vegetal, adicionalmente comprendiendo un paso de recuperar esteroides de la composición. Los esteroides son recuperados en forma cristalizada, como un resultado del tratamiento de la composición con un alcohol y el

30 enfriamiento de la mezcla formada de la misma.

- 5 Preferentemente, el alcohol utilizado en la esterificación, en la transesterificación o en el paso de recuperación de esteroides sea cualquiera de o una combinación de metanol, etanol, propanol, y butanol.

10 Alguien habilidoso en el estado de la técnica fácilmente apreciará que la invención está bien adaptada para llevar a cabo los aspectos y obtener los fines y ventajas mencionados, así como aquellos inherentes en ella. Las realizaciones descritas en la presente no están destinadas a ser limitaciones en el alcance de la invención.

Descripción Detallada de la Invención

15

De aquí en adelante, la invención será descrita conforme a las realizaciones preferidas de la presente invención y al referirse a la descripción y a los dibujos que la acompañan. Sin embargo, se entiende que limitar la descripción a las realizaciones preferidas de la invención y a los dibujos es meramente para facilitar la discusión de la presente invención y se contempla que aquellos habilidosos en el estado de la técnica puedan idear modificaciones varias sin partir del alcance de la reivindicación adjunta.

20

El término “tocotrienol/tocoferol” o “tocoferol/tocotrienol” utilizado en la presente a lo largo de la descripción se referirá a cualquiera de o a una combinación de tocotrienoles y tocoferoles.

25

La presente invención se relaciona a un proceso de múltiples pasos que involucra la esterificación, la destilación, la transesterificación y posterior destilación para la recuperación de tocotrienoles/tocoferoles de destilados de aceite vegetal de refinerías.

30 Opcionalmente, esteroides y glicerina, así como ácidos grasos libres en la forma de ésteres, son recuperados del proceso provisto en la presente.

5

Debería reconocerse que el destilado de aceite vegetal al que se hace referencia en la presente tenga preferiblemente una composición que comprenda tocotrienoles/tocoferoles, ésteres de esteroides, ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, en donde los tocotrienoles/tocoferoles están presentes en una cantidad de 0.1 a 5% por peso de la
10 composición total, mientras que los ácidos grasos están presentes en una cantidad de más del 10% por peso de la composición total.

El proceso para recuperar tocotrienoles/tocoferoles del destilado de aceite vegetal, según su realización preferida, comprende los pasos de esterificar el destilado de aceite vegetal
15 con un alcohol en la presencia de un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos contenidos allí para producir una mezcla esterificada que comprende ésteres de ácidos grasos, de este modo reduciendo el contenido de ácidos grasos en el aceite a menos del 3% por peso; destilando la mezcla esterificada para separar y remover los ésteres de ácidos grasos de ella; transesterificación de la mezcla destilada con un alcohol en la presencia de
20 un catalizador básico para convertir los glicéridos presentes en ella a ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprenda glicerina y ésteres de ácidos grasos; purificación de la mezcla transesterificada para remover sustancialmente la glicerina de ella; y destilación de la mezcla purificada para sustancialmente remover los ésteres de ácidos grasos, produciendo una composición que
25 comprende una concentración predeterminada de tocotrienoles/tocoferoles.

Como fue revelado en la realización preferida de la invención, el destilado de aceite vegetal que comprende tocotrienoles/tocoferoles es esterificado en la presencia de un alcohol y un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos presentes en el aceite a ésteres alquílicos
30 de ácidos grasos, de este modo formando una mezcla esterificada que comprende glicéridos, ésteres de ácidos grasos, ésteres de esteroides y tocoferoles/tocotrienoles, de ese

5 modo reduciendo el contenido de los ácidos grasos libres a menos del 1%. Preferiblemente, el alcohol utilizado en la esterificación es un alcohol alquílico inferior como ser metanol, etanol, iso-propanol y butanol, mientras que el ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico u otro ácido adecuado puede ser utilizado como el catalizador ácido. Debería ser
10 inferior en la solución de esterificación (ej. la mezcla del catalizador ácido y el alcohol) puede variar de 0.005-5:1.

En la realización preferida, la esterificación ácida es realizada a una temperatura de 5 a 90°C por 0.5 a 6 horas, con o sin agitación, pero preferiblemente con agitación.

15

Preferiblemente, después del paso de la esterificación ácida, la mezcla esterificada completa es sujeta a un paso de calentamiento, de preferencia una evaporación al vacío o utilizando el arte del equipo de un evaporador de película descendente, de modo que el metanol excesivo sea sustancialmente removido de la mezcla. La evaporación puede ser
20 llevada a cabo por un período que varía de 1 a 6 horas, a una temperatura que oscila de 30 a 60 °C. La proporción del metanol siendo removido a la mezcla esterificada (ej. la mezcla del catalizador ácido, alcohol y destilado de aceite) puede variar de 0.05-0.166:1.

Posteriormente, la mezcla esterificada como es obtenida es sujeta ya sea a un lavado con
25 agua de corriente directa o a un lavado con agua a contracorriente, de forma para sustancialmente remover el catalizador ácido excesivo y posiblemente, el alcohol sin reacción y otras impurezas como ser ésteres de esteroides. Agua caliente o fría puede ser utilizada en este paso pero preferentemente, agua calentada a una temperatura que varía de 40 a 80 °C es utilizada. Para poder garantizar una remoción óptima del catalizador, el
30 alcohol y otras impurezas de la mezcla esterificada, el paso de lavado es llevado a cabo reiteradamente hasta que el pH de la mezcla esterificada alcance un rango de 6 a 8.

5

Resultante del paso de lavado, el contenido de humedad en la mezcla esterificada puede ser incrementado. Es, por consiguiente, de particular interés reducir el contenido de la humedad en la misma a menos del 0.07% por peso antes de sujetarla a procesamiento adicional. Preferiblemente, la humedad en la mezcla esterificada lavada es reducida por
10 secado, mediante el cual la mezcla lavada es calentada a una temperatura de 35 a 80°C por 0.5 a 10 horas bajo presión atmosférica para evaporar la humedad presente en ella.

Subsecuentemente, la mezcla esterificada desecada es sujeta a destilación, en la cual la destilación es preferiblemente realizada a una presión menor que la presión atmosférica
15 (también conocida como “destilación al vacío”). La destilación puede involucrar una o más de una columna de destilación para producir una primera fracción enriquecida con ésteres alquílicos de ácidos grasos y una segunda fracción enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles. En la realización preferida de la invención, la destilación es llevada a cabo en dos columnas de destilación dispuestas secuencialmente, ambas
20 columnas operando a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión que varía de 0.01 a 1 kPa. Una proporción sustancial de los ésteres alquílicos de ácidos grasos, de los ácidos grasos sin reaccionar y de otras sustancias con puntos de ebullición bajos es separada de la mezcla esterificada como una corriente superior desde la primera columna de destilación. Las sustancias restantes luego abandonan la primera columna de destilación como una
25 corriente de residuo la cual será alimentada a la columna subsiguiente para una separación posterior de los ésteres alquílicos de ácidos grasos de allí. De la columna de destilación subsiguiente, los ésteres alquílicos de ácidos grasos y posiblemente, los ácidos grasos son sustancialmente separados para producir una corriente inferior, o referida de forma intercambiable como la “mezcla esterificada destilada” mencionada en la descripción anterior, en la cual la corriente inferior comprende tocotrienoles/tocoferoles en una
30 cantidad de 1 a 5% por peso de la composición total.

5

En una realización más preferible, antes de la destilación, la mezcla esterificada es sujeta a un secador de columna para reducir aún más el contenido de humedad a debajo de 0.01% por peso.

- 10 De conformidad con la realización preferida de la invención, la mezcla esterificada destilada es sujeta a la transesterificación en la presencia de un alcohol y un catalizador básico para convertir los glicéridos en ella a ésteres de ácidos grasos y glicerina, formando una mezcla transesterificada que comprende glicerina, ésteres de ácidos grasos, tocotrienoles/tocoferoles y otras impurezas como ser ésteres de esteroides y glicéridos. El
- 15 alcohol utilizado en la transesterificación es preferiblemente un alcohol alquílico inferior como ser metanol, etanol, iso-propanol y butanol, mientras que el catalizador básico puede ser metóxido sódico o metóxido potásico. Aquellos habidosos en el estado del arte deberían apreciar el hecho que la proporción de la mezcla esterificada destilada con la solución de transesterificación (ej. la mezcla del catalizador básico y el alcohol) puede
- 20 variar de 0.5-10:1.

- Preferentemente, la transesterificación es realizada a una temperatura de 5 a 90°C por 0.5 a 6 horas, con o sin agitación, pero de preferencia con agitación. Más preferentemente, antes de la transesterificación, es deseable remover la humedad contenida en ella al calentar
- 25 de modo tal que la humedad sea evaporada, de ese modo reduciendo el contenido de humedad de la primera fracción a un nivel de menos del 0.20% por peso.

- Además de conformidad con la realización preferida de la invención, es deseable purificar la mezcla transesterificada al separar la glicerina de la misma. Puede ser alcanzada al
- 30 someter la mezcla transesterificada a la centrifugación o sedimentación gravitacional para producir una porción rica en ésteres (o referida como “mezcla purificada” de aquí en

5 adelante) y una porción rica en glicerina que comprende 20 a 40% por peso de glicerina.

La porción rica en glicerina es neutralizada utilizando un ácido como ser ácido clorhídrico, ácido acético o ácido sulfúrico para convertir el catalizador básico excesivo presente en ella a sales que puedan ser fácilmente separadas de la glicerina, de este modo produciendo
10 75 a 90% por peso de glicerina.

La mezcla purificada obtenida del paso anterior es preferida a ser sometida a un lavado con agua de corriente directa o a un lavado con agua a contracorriente para la remoción del catalizador excesivo y posiblemente, de alcohol sin reaccionar y otras impurezas como ser
15 esteroides. Agua caliente o fría puede ser utilizada en este paso pero preferiblemente, agua calentada a una temperatura que varía de 40 a 80°C sea utilizada. Como el paso de lavado anterior, es preferido lavar la porción rica en ésteres repetidamente hasta que el pH de la porción rica en ésteres caiga a un rango de 6 a 8.

20 Después del lavado, el contenido de la humedad en la mezcla purificada puede ser incrementado y por tanto, es deseado reducir el contenido de humedad en ella a menos de 0.07% por peso, antes de procesamiento posterior. Puede ser alcanzado al calentar la mezcla purificada a una temperatura de 35 a 80°C por 0.5 a 10 horas, sustancialmente removiendo la humedad presente en ella.

25

Subsecuente al paso de reducción o remoción de la humedad, la mezcla purificada resultante es destilada para la recuperación de los tocotrienoles/tocoferoles. Vale la pena notar que la destilación en la presente es similar a aquella representada en lo que antecede. Específicamente, el paso para destilar la mezcla purificada se refiere a una destilación al
30 vacío llevada a cabo en dos columnas de destilación dispuestas en series, la primera columna operando a una temperatura de 120 a 180°C y a una presión de 0.01 a 1 kPa, y la

5 columna subsiguiente operando de 120 a 180°C y de 0.01 a 3 kPa. Desde la primera columna, los ésteres de ácidos grasos así como otros componentes de puntos de ebullición bajos son principalmente recuperados como un destilado, mientras que los componentes que permanecieron sin recuperar son descargados como una corriente de residuo la cual debe ser alimentada a la próxima columna para posterior separación de los ésteres de ácidos
10 grasos de ella. Una porción sustancial de ésteres de ácidos grasos es, nuevamente, removida de la próxima columna como destilado. Al mismo tiempo, una corriente de residuo enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles es producida, en la cual los tocotrienoles/tocoferoles están presentes en una cantidad de 5 a 35% por peso. Debería ser notado que la corriente de residuo es referida de forma intercambiable como la “mezcla
15 transesterificada destilada”.

En una realización aún más preferible, antes de la destilación, la mezcla purificada es calentada, o sometida a una secadora de columna, para reducir aún más el contenido de humedad a menos de 0.01% por peso.

20 Sin embargo, aquellos habilitados en la técnica pueden apreciar el hecho que para producir una corriente de mayor pureza, o una corriente que comprende tocotrienoles/tocoferoles presentes en un porcentaje de peso deseable, la mezcla transesterificada destilada puede ser sujeta a otro paso o más pasos de destilación. Alternativamente, la mezcla transesterificada
25 destilada puede ser reciclada a las columnas de destilación.

Otra realización preferida de la invención puede revelar que las corrientes de destilados obtenidas en el paso de destilación, que comprenden predominantemente ésteres de ácidos grasos, pueden ser sujetas a procesamiento posterior o vendidas directamente para cumplir
30 con el requerimiento de mercado global.

5 Aún más en conformidad con la realización preferida, la mezcla transesterificada destilada enriquecida con tocotrienoles/tocoferoles, es sometida a más procesamiento. Preferentemente, la mezcla transesterificada destilada es agregada con un alcohol alquílico inferior, como ser cualquiera de o una combinación de metanol, etanol, propanol y butanol, para separar los esteroides en forma de cristal. La mezcla resultante es agitada
10 continuamente y enfriada a una temperatura que varía de -30 a 0°C por 12 horas a 3 días, consecuentemente formando esteroides cristalizados. Posteriormente, la mezcla es sujeta a un proceso de separación de sólido-líquido para remover los esteroides cristalizados. De preferencia, la mezcla es centrifugada, produciendo una capa superior y una capa inferior.

15

La capa inferior comprendiendo los cristales de esteroide que son luego procesados aún más para evaporar el solvente contenido en ella a través del calentamiento o por otros medios de secado.

20 Debería ser apreciado que la capa superior como fue obtenida por la centrifugación comprende tocotrienoles/tocoferoles en una cantidad de 30 a 90% por peso. La capa superior puede ser calentada aún más para evaporar y remover la porción de alcohol presente en la misma, formando una composición que tenga una concentración deseable de tocotrienoles/tocoferoles. Aquellos habilitados en la técnica pueden también apreciar que
25 la composición puede también contener otros compuestos como ser escualeno, esteroides y CoQ10.

La revelación incluye como es contenido en las reivindicaciones adjuntas, así como aquella de la descripción que antecede. Aunque este invento ha sido descrito en su forma preferida
30 con un grado de particularidad, se entiende que la revelación de la forma preferida ha sido hecha solamente a modo de ejemplo y que los numerosos cambios en los detalles de

- 5 construcción y la combinación y arreglos de partes puede ser recurridos sin desviarse del alcance de la invención.

10

15