

**USO DE CATALIZADORES DE SÍLICE-ZIRCONIA EN PROCESOS PARA
REDUCIR GLICIDOL, ÉSTERES GLICIDÍLICOS O TANTO ÉSTERES DE
GLICIDOL COMO ÉSTERES GLICIDÍLICOS**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a métodos para uso de catalizadores de sílice-zirconia en procesos para reducir una cantidad de glicidol, ésteres glicidílicos o tanto ésteres de glicidol como ésteres glicidílicos en una composición que contiene triglicéridos. La presente invención también está dirigida a catalizadores de sílice-zirconia y a métodos para elaborar catalizadores de sílice-zirconia.

15

ANTECEDENTES

Los ésteres glicidílicos son carcinógenos y mutágenos conocidos que se encuentran en el aceite comestible procesado. Estos contaminantes generados por calor se forman a temperaturas tan bajas como 200 °C; sin embargo, durante el proceso de desodorización se requieren temperaturas mucho más altas para eliminar diversos componentes volátiles del aceite. Después de que el aceite crudo es refinado, blanqueado y desodorizado (RBD, por sus siglas en inglés), se requiere procesamiento de aceite

adicional para reducir las concentraciones del éster glicidílico hasta límites regulatorios aceptables. Estos métodos de reducción incluyen una amplia variedad de combinaciones de procesos que incluyen, pero no se limitan a, poner en contacto el aceite con una enzima, mezclar por cizallamiento el aceite con un ácido, blanquear nuevamente el aceite y/o realizar nuevamente la desodorización a una temperatura más baja, pero durante un período de tiempo prolongado. Estos métodos conocidos no solo son ineficaces y costosos de operar, sino que además degradan la calidad del aceite y reducen el precio de mercado.

Persiste la necesidad en la técnica de métodos eficaces para reducir contaminantes generados por calor, tales como ésteres glicidílicos, de composiciones que contienen triglicéridos, tales como aceites comestibles.

SUMARIO

La presente invención aborda la necesidad en la técnica mencionada anteriormente mediante el descubrimiento de métodos para reducir una cantidad de éster de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos, en donde los métodos proporcionan un método eficaz que no daña el medio ambiente sin las deficiencias de los métodos previamente

conocidos. Los métodos de la presente invención ventajosamente (1) requieren temperaturas de procesamiento mucho más bajas, (2) requieren un tiempo de procesamiento más corto, (3) no aumentan el contenido de ácido graso libre de los aceites comestibles y (4) no producen oxidación significativa según se mide por el valor de p- anisidina y/o el valor de peróxido de la composición que contiene triglicéridos tratados (p. ej., un aceite comestible tratado).

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona métodos para reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos. En algunas modalidades, el método para
15 reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos comprende: poner en contacto la composición que contiene triglicéridos con una cantidad eficaz de catalizador de sílice-zirconia para
20 reducir la cantidad de (i) glicidol, (ii) éster glicidílico o (iii) tanto éster de glicidol como éster glicidílico en la composición, en donde la cantidad de (i) glicidol, (ii) éster glicidílico o (iii) tanto éster de glicidol como éster glicidílico se reduce sin afectar otros componentes
25 de la composición que comprende el triglicérido (es decir, sin aumentar el contenido de un ácido graso libre de la

composición que contiene triglicéridos, y sin ninguna oxidación significativa de la composición que contiene triglicéridos según se mide por el valor de p-anisidina y/o el valor de peróxido de la composición que contiene
5 triglicéridos tratados).

En algunas modalidades, el método usa ventajosamente un tiempo de reacción relativamente corto (p. ej., menor que o hasta 60 minutos) y una temperatura de reacción relativamente baja (p. ej., típicamente,
10 desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C). El método puede comprender además calentar la composición que contiene triglicéridos y las partículas de sílice-zirconia, para reducir más eficazmente el glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de
15 glicidol como el éster glicidílico usando los catalizadores de sílice-zirconia descritos. Inesperadamente, se ha descubierto que la incorporación de una cantidad eficaz de las partículas de catalizador de sílice-zirconia descritas proporciona una actividad
20 catalítica superior en la reducción de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico presentes en una composición que contiene triglicéridos (p. ej., un aceite comestible).

En algunas modalidades deseadas, el método para
25 reducir una cantidad de glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico

dentro de un aceite comestible que contiene triglicéridos proporciona un aceite comestible, deseablemente, con un nivel bajo de ésteres glicidílicos, es decir, menor que 0,2 ppm, y con poco o ningún cambio en (i) un contenido
5 inicial de ácido graso libre del aceite comestible (según se mide por el contenido de ácido oleico) o (ii) un nivel inicial de oxidación lipídica del aceite comestible según se mide por (a) el valor de p-anisidina del aceite comestible según se mide por el método oficial de
10 American Oil Chemists' Society (AOCS) Cd 18-90, (b) valor de peróxido del aceite comestible según se mide por el método oficial de AOCS Cd 8-53 o (c) tanto (a) como (b).

La presente invención está dirigida además a un catalizador de sílice-zirconia adecuado para usar en los
15 métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos. El catalizador de sílice-zirconia comprende partículas de sílice porosa impregnadas con zirconia. En
20 algunas modalidades, la zirconia se impregna sobre al menos una porción de la superficie de las partículas de sílice porosa. En algunas modalidades, la zirconia se impregna en al menos una porción de los poros de las partículas de sílice porosa. En algunas modalidades, la
25 zirconia se impregna como para estar ubicada sustancialmente en los poros de las partículas de sílice

porosa. Típicamente, el catalizador particulado de sílice-zirconia comprende al menos 0,01 por ciento en peso (% en peso) de zirconia, basado en un peso total de las partículas de sílice-zirconia. Más típicamente, el

5 catalizador particulado de sílice-zirconia comprende de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 50,0 % en peso de zirconia, basado en el peso total del catalizador.

La presente invención está dirigida además a métodos para elaborar el catalizador particulado de sílice-zirconia descrito en la presente descripción. En algunas
10 modalidades, el método para elaborar catalizador de sílice-zirconia comprende: impregnar partículas de sílice porosa con acetato de zirconio en ácido acético con agua; secar las partículas de sílice porosa impregnadas durante un
15 tiempo y a una temperatura suficientes para secar las partículas de sílice porosa impregnadas, es decir, a aproximadamente 80 °C a aproximadamente 150 °C durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas; y calcinar las partículas de sílice porosa impregnadas con
20 zirconia secas a una temperatura que varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000 °C durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 8 horas.

La presente invención está dirigida además a composiciones que comprenden (i) una composición que
25 contiene triglicéridos y (ii) el catalizador particulado de sílice-zirconia descrito en la presente descripción. En

algunas modalidades, la composición comprende (i) un aceite y (ii) el catalizador de sílice-zirconia descrito en la presente descripción. La composición puede comprender además glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico (es decir, la composición antes de someterse al método descrito en la presente descripción para reducir una cantidad de glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico) o puede tener una cantidad mínima o insignificante de glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico (es decir, la composición después de someterse al método descrito en la presente descripción para reducir una cantidad de glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico). En algunas modalidades deseadas, la composición que contiene triglicéridos es un aceite, en particular, un aceite comestible tal como aceite de frijol de soya o aceite de palma o lo similar.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las modalidades descritas y las reivindicaciones anexas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Para promover la comprensión de los principios de la presente invención, las descripciones de modalidades específicas de la invención siguen a continuación y se usa un lenguaje específico para describir las modalidades específicas. Sin embargo, se entenderá que no se pretende ninguna limitación del alcance de la invención usando un lenguaje específico. Las alteraciones, modificaciones adicionales, y otras aplicaciones de los principios de la presente invención descritas se contemplan como las que normalmente le ocurrirían a un experto en la técnica a la que pertenece la invención.

Cabe señalar que, como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “y”, y “el” Incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente de cualquier otra manera. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a “un óxido” incluye una pluralidad de tales óxidos y la referencia a “óxido” incluye la referencia a uno o más óxidos y equivalentes de estos, conocidos por los expertos en la técnica, etc.

“Aproximadamente” al modificar, por ejemplo, la cantidad de un ingrediente en una partícula recubierta y/o composición, concentraciones, volúmenes, temperaturas del proceso, tiempos del proceso, recuperaciones o

rendimientos, velocidades de flujo, y valores similares, y rangos de estos, usados en la descripción de las modalidades de la descripción, se refiere a la variación en la cantidad numérica que puede ocurrir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manejo; a través de un error involuntario en estos procedimientos; a través de las diferencias en los ingredientes usados para llevar a cabo los métodos; y consideraciones próximas similares. El término “aproximadamente” abarca, además, cantidades que difieren debido al envejecimiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular, y cantidades que difieren debido a una mezcla o procesamiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular. Aunque estén modificadas por el término “aproximadamente”, las reivindicaciones adjuntas a esto incluyen equivalentes.

Como se usa en la presente descripción, el término “composición que contiene triglicéridos” (también mencionada en la presente descripción como “una composición que comprende un triglicérido”) es preferentemente cualquier líquido que contiene uno o más triglicéridos y, opcionalmente, uno o más componentes adicionales de la composición. En algunas modalidades de la presente invención, el glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico

están presentes dentro de un aceite comestible tal como aceite de frijol de soya.

Como se usa en la presente descripción, el término “cristalino” se refiere a un material sólido cuyos átomos, moléculas, o iones constituyentes están dispuestos en un patrón ordenado que se extiende en las tres direcciones, que pueden medirse mediante difracción de rayos X o calorimetría diferencial de barrido. Como se usa en la presente descripción, el término “amorfo” se refiere a un material sólido cuyos átomos, moléculas, o iones constituyentes están dispuestos en un patrón aleatorio no ordenado que se extiende en las tres direcciones, que pueden determinarse mediante difracción de rayos X o calorimetría diferencial de barrido.

Como se usa en la presente descripción, el término “área de superficie de partícula BET” se define como un área de superficie de partícula según se mide por el método de adsorción de nitrógeno Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Como se usa en la presente descripción, la frase “volumen de poros total” se refiere a la mediana del volumen de poros de una pluralidad de partículas (p. ej., las partículas de sílice-zirconia descritas en la presente descripción) según se determina usando la porosimetría de nitrógeno de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) como se describe en DIN 66134.

Como se usa en la presente descripción, la frase “tamaño de partícula” se refiere a la mediana del tamaño de partícula (D50, que es una distribución de volumen con 50 por ciento en volumen de las partículas que son más pequeñas que este número y 50 por ciento en volumen de las partículas que son más grandes que este número en tamaño), medida por dispersión dinámica de luz cuando las partículas se remojan en agua o en un disolvente orgánico tal como acetona o etanol.

10

Métodos para usar catalizadores de sílice-zirconia

La presente invención está dirigida a métodos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos. El método puede comprender, por ejemplo, poner en contacto la composición que contiene triglicéridos con una cantidad eficaz de catalizador de sílice-zirconia durante un tiempo y a una temperatura suficiente para reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o ambos. El método puede comprender además mezclar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice- zirconia bajo vacío o un gas inerte con calentamiento opcional. El método reduce típicamente al menos 50 por ciento en peso (% en peso) de la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster

glicidílico, dentro de una composición dada que contiene triglicéridos, mientras se usa un tiempo y temperatura de reacción relativamente bajos. Por ejemplo, el tiempo y temperatura de reacción pueden ser tan pequeños como 60 minutos a una temperatura de reacción menor que aproximadamente 100 °C.

En algunas modalidades, los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos comprenden poner en contacto la composición que contiene triglicéridos con una cantidad eficaz de catalizador a temperatura ambiente, aunque podrían usarse otras temperaturas (p. ej., preferentemente, desde la temperatura ambiente, aproximadamente 20-25 °C, hasta aproximadamente 90,0 °C).

Típicamente, una etapa de calentamiento, cuando se usa en los métodos descritos, comprende calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-zirconia hasta una temperatura de al menos aproximadamente 40,0 °C En algunas modalidades, la etapa de calentamiento, cuando se usa en los métodos descritos, comprende calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-zirconia hasta una temperatura de aproximadamente 90,0 °C

Típicamente, la etapa de calentamiento comprende calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-

zirconia hasta una temperatura entre aproximadamente 20,0 °C y aproximadamente 90,0 °C (o cualquier rango de temperaturas entre aproximadamente 20,0 °C y aproximadamente 90,0 °C, en incrementos de 0,1 °C, p. ej., de aproximadamente 20,1 °C a aproximadamente 89,9 °C).

Independientemente de la temperatura máxima alcanzada durante la etapa de calentamiento opcional (p. ej., aproximadamente 90,0 °C), la etapa de calentamiento, cuando se usa, comprende, deseablemente, calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-zirconia hasta una temperatura de aproximadamente 90,0 °C; y mantener la temperatura durante al menos 10,0 minutos. En algunas modalidades, la etapa de calentamiento comprende calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-zirconia hasta la temperatura máxima (p. ej., aproximadamente 90,0 °C); y mantener la temperatura máxima durante aproximadamente 30,0 minutos. Debe entenderse que, en los métodos descritos, la temperatura máxima (p. ej., aproximadamente 90,0 °C) de la etapa de calentamiento opcional puede mantenerse a la temperatura máxima (p. ej., aproximadamente 90,0 °C) durante cualquier cantidad de tiempo deseada, por ejemplo, de aproximadamente 5,0 minutos a aproximadamente 60,0 minutos (o cualquier rango de número de minutos entre aproximadamente 5,0 minutos y aproximadamente 60,0 minutos,

en incrementos de 0,1 minutos, p. ej., de aproximadamente 5,1 minutos a aproximadamente 59,9 minutos).

Deseablemente, la etapa de calentamiento, cuando se usa en los métodos descritos, comprende 5 calentar la composición que contiene triglicéridos y el catalizador de sílice-zirconia (i) bajo un flujo de gas inerte (es decir, bajo una manta de gas inerte), (ii) bajo un vacío, o (iii) ambos (i) bajo un flujo de gas inerte y (ii) bajo un vacío. Típicamente, el gas inerte, 10 cuando se usa, comprende nitrógeno, argón, dióxido de carbono, o cualquier combinación de estos.

Los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que 15 contiene triglicéridos son particularmente útiles cuando la composición que contiene triglicéridos comprende (i) un aceite a base de triglicéridos, (ii) un disolvente orgánico capaz de disolver triglicéridos o (iii) tanto un aceite a base de triglicéridos como un disolvente orgánico 20 capaz de disolver triglicéridos. Los aceites adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite de frijol de soya, aceite de palma, aceite de maíz, aceite de canola, aceite de semilla de colza, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite vegetal, aceite 25 derivado de plantas, aceite derivado de animales, aceite derivado de microbios o cualquier combinación de estos.

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, heptano, hexano, tolueno, dietil éter, un alcohol o cualquier combinación de estos.

En algunas modalidades deseadas, los métodos
5 descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos son particularmente útiles cuando la composición que contiene triglicéridos comprende un aceite
10 comestible tal como aceite de frijol de soya o aceite de palma.

Típicamente, los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una
15 composición que contiene triglicéridos comprenden el uso de una cantidad eficaz de catalizador de sílice-zirconia de al menos aproximadamente 0,01 % en peso del catalizador de sílice-zirconia basada en un peso total del catalizador de sílice-zirconia y la composición que
20 contiene triglicéridos. En algunas modalidades, la cantidad de catalizador de sílice-zirconia usada en los métodos descritos es de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10,0 % en peso del catalizador de sílice-zirconia basada en un peso total del catalizador de
25 sílice-zirconia y la composición que contiene triglicéridos. En otras modalidades, la cantidad de

catalizador de sílice-zirconia usada en los métodos descritos es de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 3,0 % en peso del catalizador de sílice-zirconia basada en un peso total del catalizador de
5 sílice-zirconia y la composición que contiene triglicéridos.

Sin embargo, debe entenderse que puede usarse cualquier cantidad de catalizador de sílice- zirconia en los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de
10 glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos, por ejemplo, cualquier cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10,0 % en peso (o cualquier rango de
porcentajes en peso entre aproximadamente 0,5 % en peso y
15 aproximadamente 10,0 % en peso, en incrementos de 0,1 % en peso, p. ej., de aproximadamente 0,6 % en peso a aproximadamente 9,9 % en peso) del catalizador de sílice-zirconia basada en un peso total del catalizador de sílice-zirconia y la composición que contiene
20 triglicéridos.

Inesperadamente, se ha determinado que los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene
25 triglicéridos, tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol

como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos hasta un nivel menor que aproximadamente 10,0 partes por millón (ppm) del glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico en la composición que contiene triglicéridos. En algunas modalidades, los métodos descritos tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos hasta un nivel menor que aproximadamente 5,0 ppm del glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico en la composición que contiene triglicéridos. En otras modalidades, los métodos descritos tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos hasta un nivel menor que aproximadamente 1,0 ppm del glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico en la composición que contiene triglicéridos. En otras modalidades, los métodos descritos tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos hasta un nivel menor que aproximadamente 0,5 ppm del glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico en la composición que

contiene triglicéridos. Aun en otras modalidades, los métodos descritos tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición
5 que contiene triglicéridos hasta un nivel menor que aproximadamente 0,2 ppm del glicidol, el éster glicidílico o tanto el éster de glicidol como el éster glicidílico en la composición que contiene triglicéridos.

Inesperadamente, se ha determinado que los
10 métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos tienen la capacidad de reducir al menos 50 por ciento en peso (% en peso) de la cantidad de glicidol,
15 éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos dentro de los parámetros de reacción descritos anteriormente (es decir, una temperatura de reacción de la temperatura ambiente a menos de
20 aproximadamente 100 °C y/o un tiempo de reacción de hasta aproximadamente 60 minutos). En algunas modalidades, el método reduce al menos 80,00 % en peso de la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene
25 triglicéridos. En algunas modalidades, los métodos descritos son capaces de reducir hasta aproximadamente

99,99 % en peso de la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos (o cualquier rango de porcentajes en peso entre aproximadamente 50,00 % en peso y 99,99 % en peso en incrementos de 0,01 % en peso, p. ej., de aproximadamente 50,01 % en peso a 99,98 % en peso) dentro de los parámetros de reacción descritos anteriormente (es decir, una temperatura de reacción de temperatura ambiente a menos de aproximadamente 100 °C y/o un tiempo de reacción de hasta aproximadamente 60 minutos).

Además, e inesperadamente, los métodos descritos para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos, tienen la capacidad de reducir la cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos hasta niveles extremadamente bajos, como se describió anteriormente, sin afectar negativamente un contenido de ácido graso libre de la composición dada que contiene triglicéridos. En algunas modalidades, la composición dada que contiene triglicéridos (p. ej., aceite de frijol de soya o aceite de palma) tiene un contenido de ácido graso libre antes del contacto con el catalizador de sílice-zirconia de la

presente invención, y el método descrito que comprende, entre otros, poner en contacto la composición que contiene triglicéridos (p. ej., aceite de frijol de soya o aceite de palma) con el catalizador de sílice-zirconia, tiene un cambio insignificante en el contenido de ácido graso libre (es decir, como ácido oleico) de la composición que contiene triglicéridos, según se mide por el Método oficial de AOCS Ca 5a-40.

En algunas modalidades deseadas de la presente, el método para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos comprende un método para producir un aceite comestible con un nivel de glicidol y/o ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm y poco o ningún cambio en (i) un contenido de ácido graso libre del aceite comestible (es decir, como ácido oleico) y/o (ii) un nivel de oxidación del aceite comestible según se mide por (a) el valor de p-anisidina del aceite comestible según se mide, por ejemplo, por el Método oficial de AOCS Cd 18-90, (b) el valor de peróxido del aceite comestible según se mide, por ejemplo, por el Método oficial de AOCS Cd 8-53 o (c) tanto (a) como (b).

En algunas modalidades, los métodos descritos para producir un aceite comestible (p. ej., con un nivel de glicidol y/o ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm)

cambian un contenido inicial de ácido graso libre del aceite comestible (es decir, según se mide como contenido de ácido oleico) en menos de aproximadamente 20 %. En otras modalidades, los métodos descritos para producir un
5 aceite comestible (p. ej., con un nivel de glicidol y/o ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm) cambian un contenido inicial de ácido graso libre del aceite comestible (es decir, según se mide como contenido de ácido oleico) en menos de aproximadamente 10 %.

10 Como se describe en el Método oficial de AOCS Cd 18-90, cuya materia se incorpora en la presente descripción en su totalidad, el nivel de oxidación lipídica de un aceite comestible dado puede medirse por el
valor de p-anisidina del aceite comestible. El
15 procesamiento de aceites comestibles puede resultar en una serie indeseable de reacciones químicas que involucran oxígeno que degrada la calidad del aceite comestible. Tales reacciones de oxidación no deseadas pueden generar,
por ejemplo, productos de oxidación primarios tales como
20 peróxidos, dienos, ácidos grasos libres, etc., y productos secundarios tales como carbonilos, aldehídos, trienos, etc. El valor de p-anisidina del aceite comestible mide una cantidad de aldehído dentro del aceite comestible.

En algunas modalidades, el método descrito para
25 producir un aceite comestible con un nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un valor inicial de

p-anisidina del aceite comestible en menos de aproximadamente 10,0 unidades. En otras modalidades, el método descrito para producir un aceite comestible con un nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un
5 valor inicial de p-anisidina del aceite comestible en menos de aproximadamente 1,0 unidad. En otras modalidades, el método descrito para producir un aceite comestible con un nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un valor inicial de p-anisidina del aceite
10 comestible en menos de aproximadamente 0,2 unidades.

El nivel de oxidación de un aceite comestible dado también puede medirse por el valor de peróxido del aceite comestible según se mide por el Método oficial de AOCs Cd 8-53. Como se describe en el Método oficial de AOCs
15 Cd 8-53, cuya materia se incorpora en la presente descripción en su totalidad, el valor de peróxido proporciona una medida de la cantidad de peróxidos dentro de un aceite comestible dado.

En algunas modalidades, el método descrito para
20 producir un aceite comestible con un nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un valor de peróxido inicial del aceite comestible en menos de aproximadamente 10,0 unidades. En otras modalidades, el método descrito para producir un aceite comestible con un
25 nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un valor de peróxido inicial del aceite comestible en menos

de aproximadamente 7,0 unidades. En otras modalidades, el método descrito para producir un aceite comestible con un nivel de ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm cambia un valor de peróxido inicial del aceite comestible en menos
5 de aproximadamente 2,0 unidades.

Típicamente, el aceite comestible se somete a un tratamiento de refinado-blanqueado-desodorizado (RBD). En los métodos convencionales para producir aceites comestibles, después del tratamiento de RBD, los aceites
10 comestibles se someten a procesamiento adicional antes del uso. El procesamiento adicional del aceite comestible preparado convencionalmente (es decir, no tratado usando los métodos descritos en la presente descripción) incluye, pero no se limita a, poner en contacto el aceite
15 con una enzima, mezclar por cizallamiento el aceite con un ácido, blanquear nuevamente el aceite y/o realizar nuevamente la desodorización a una temperatura más baja, pero durante un período de tiempo prolongado o cualquier combinación de las etapas del proceso mencionadas. Sin
20 embargo, los aceites comestibles sometidos a un tratamiento de RBD y posteriormente tratados usando los métodos descritos en la presente descripción para producir un aceite comestible con un nivel de glicidol y/o ésteres glicidílicos menor que 0,2 ppm, típicamente,
25 no requieren procesamiento adicional antes del uso (es decir, no requieren ningún otro procesamiento que

incluye, pero no se limita a, poner en contacto el aceite con una enzima, mezclar por cizallamiento el aceite con un ácido, blanquear nuevamente el aceite y/o realizar nuevamente la desodorización a una temperatura más baja, pero durante un período de tiempo prolongado o cualquier combinación de las etapas del proceso mencionadas).

Catalizadores de sílice-zirconia usados en los métodos descritos en la presente descripción

El catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción comprende partículas de sílice porosa impregnadas con zirconia. Como se describió anteriormente, en algunas modalidades, la zirconia se impregna sobre al menos una porción de la superficie de las partículas de sílice porosa. En algunas modalidades, la zirconia se impregna en al menos una porción de los poros de las partículas de sílice porosa. En algunas modalidades, la zirconia se impregna como para estar ubicada sustancialmente en los poros de las partículas de sílice porosa.

Las partículas de sílice porosa adecuada útiles en la preparación de los catalizadores de sílice-zirconia de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, gel de sílice, sílice precipitada, sílice de humo y sílice coloidal. La sílice porosa adecuada también incluye, pero no se limita a, sílice mesoporosa ordenada

preparada a través de una plantilla orgánica (p. ej., un surfactante) durante la formación de partículas de sílice, seguido de un tratamiento de alta temperatura para “quemar” los orgánicos. Las partículas de sílice
5 porosa particularmente preferidas comprenden gel de sílice o partículas de sílice precipitada.

Puede usarse cualquier partícula de sílice porosa disponible comercialmente para formar los catalizadores de sílice-zirconia de la presente invención.
10 Las partículas de sílice porosa disponibles comercialmente útiles para formar los catalizadores de sílice-zirconia de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, partículas disponibles de W.R. Grace (Columbia, MD) bajo la designación comercial SYLOID® tal como partículas de
15 gel de sílice SYLOID® C807 y partículas de sílice precipitada SYLOID® MX106, partículas de sílice SYLOBLOC® y partículas de sílice DARACLAR®.

Las partículas de sílice porosa usadas para formar los catalizadores de sílice-zirconia de la
20 presente invención comprenden sílice porosa que tiene una pureza de al menos aproximadamente 93,0 % en peso de SiO_2 , o al menos aproximadamente 93,5 % en peso de SiO_2 , al menos aproximadamente 94,0 % en peso de SiO_2 , al menos aproximadamente 95,0 % en peso de SiO_2 , al menos
25 aproximadamente 96,0 % en peso de SiO_2 , al menos aproximadamente 97,0 % en peso de SiO_2 , o al menos

aproximadamente 98,0 % en peso de SiO_2 hasta 100 % en peso de SiO_2 basada en el peso total de la partícula de sílice porosa.

Las partículas de sílice porosa usadas para
5 formar los catalizadores de sílice-zirconia de la presente invención pueden tener una variedad de diferentes formas simétricas, asimétricas o irregulares, que incluyen formas de cadena, varilla o listón. Las partículas de sílice porosa pueden tener estructuras diferentes que incluyen
10 estructuras amorfas o cristalinas, etc. En una modalidad preferida, las partículas de sílice porosa son amorfas. Las partículas de sílice porosa pueden incluir mezclas de partículas que comprenden diferentes composiciones, tamaños, formas o estructuras físicas, o que pueden ser
15 las mismas excepto para diferentes tratamientos de superficie. La porosidad de las partículas de sílice porosa puede ser intrapartículas o entre partículas en casos donde las partículas más pequeñas se aglomeran para formar partículas más grandes.

20 Típicamente, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar las partículas de sílice-zirconia) tiene una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 micrones (μm) a aproximadamente 10.000 μm (o cualquier
25 rango de mediana de tamaño de partícula entre aproximadamente 0,1 μm y aproximadamente 10.000 μm , en

incrementos de 0,1 μm , p. ej., de aproximadamente 0,2 μm a aproximadamente 9999,9 μm). En algunas modalidades, las partículas de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar las
5 partículas de sílice-zirconia) usadas en los métodos descritos en la presente descripción tienen una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 80,0 μm a aproximadamente 400 μm . En algunas modalidades, las partículas de sílice-zirconia (e independientemente las
10 partículas de sílice porosa usadas para formar las partículas de sílice-zirconia) usadas en los métodos descritos en la presente descripción tienen una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 100,0 μm a aproximadamente 200 μm .

15 El catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción tiene, típicamente, un volumen de poros de al menos 0,01
20 centímetros cúbicos/gramo (cm^3/g) según se determina por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Más típicamente, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) tiene un volumen de poros
25 de al menos 0,5 cm^3/g según se determina por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En algunas modalidades, el catalizador de sílice-zirconia (e

independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,5 cm³/g a aproximadamente 3,0 cm³/g o

5 mayor, según se determina por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Sin embargo, debe entenderse que el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos
10 descritos en la presente descripción puede tener un volumen de poros de aproximadamente 0,01 cm³/g a aproximadamente 3,00 cm³/g (o mayor), según se determina por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (o cualquier rango de volumen de poros entre aproximadamente 0,01 cm³/g y aproximadamente
15 3,0 cm³/g, en incrementos de 0,01 cm³/g, p. ej., de aproximadamente 0,02 cm³/g a aproximadamente 2,99 cm³/g).

El catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en
20 los métodos descritos en la presente descripción también puede tener una mediana de diámetro de poro de al menos 0,1 nanómetros (nm) según se determina por un procedimiento de prueba de intrusión de mercurio usando un Autopore IV 9520 disponible de Micromeritics
25 Instrument Corp. Típicamente, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice

porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción tiene un diámetro promedio de poro de aproximadamente 1,0 nm a aproximadamente 1000,0 nm. En algunas modalidades, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente el catalizador de sílice porosa usado para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción tiene un diámetro promedio de poro de aproximadamente 1,0 nm a aproximadamente 100,0 nm. En otras modalidades, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción tiene un diámetro promedio de poro de aproximadamente 2,0 nm a aproximadamente 50,0 nm. Sin embargo, debe entenderse que el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción puede tener un diámetro promedio de poro que varía de aproximadamente 0,1 nm a aproximadamente 1000,0 nm (o mayor) (o cualquier rango de diámetro promedio de poro entre aproximadamente 0,1 nm y aproximadamente 1000,0 nm, en incrementos de 0,1 nm, p. ej., de aproximadamente 0,2 nm a aproximadamente 999,9 nm).

El catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción también

5 puede tener un área de superficie de partícula BET de al menos aproximadamente 10 m²/g hasta aproximadamente 2000 m²/g o mayor. Típicamente, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-

10 zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción tiene un área de superficie de partícula BET de al menos aproximadamente 25,0 m²/g. En algunas modalidades, el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas

15 para formar el catalizador de sílice-zirconia) tiene un área de superficie de partícula BET de al menos aproximadamente 50 m²/g hasta aproximadamente 800 m²/g. Sin embargo, debe entenderse que el catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de

20 sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción puede tener cualquier área de superficie de partícula BET que varía de aproximadamente 10 m²/g a aproximadamente 2000 m²/g o mayor (o cualquier

25 rango de valores de área de superficie de partícula BET entre aproximadamente 10 m²/g y aproximadamente 2000 m²/g,

en incrementos de 0,1 m²/g, p. ej., de aproximadamente 10,1 m²/g a aproximadamente 1999,9 m²/g).

El catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción también puede someterse a reducción de tamaño. Cualquier método conocido para reducir el tamaño de una partícula puede usarse e incluyen, pero no se limitan a, una etapa de molienda tal como un molino de bolas o una etapa de triturado con mortero y pistilo.

El catalizador de sílice-zirconia (e independientemente las partículas de sílice porosa usadas para formar el catalizador de sílice-zirconia) usado en los métodos descritos en la presente descripción puede comprender (i) cualquiera de las partículas de sílice porosa descritas anteriormente en combinación con (ii) zirconia. Como se describió anteriormente, la zirconia puede impregnarse (i) sobre al menos una porción de las superficies de partícula de las partículas de sílice porosa o (ii) dentro de al menos una porción de los poros de las partículas de sílice porosa o (iii) sobre al menos una porción de la superficie de las partículas de sílice porosa y dentro de al menos una porción de poros de las partículas de sílice porosa o (iv) sustancialmente dentro de los poros de las partículas de sílice porosa. En una

modalidad, la zirconia se ubica sustancialmente dentro de los poros de las partículas de sílice.

Típicamente, el catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción comprende al menos aproximadamente 0,01 por ciento en peso (% en peso) de zirconia basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia. En algunas modalidades, el catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción comprende de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 50,0 % en peso de zirconia basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia. En algunas modalidades deseadas, el catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción comprende de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 14,3 % en peso de zirconia basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia. En otras modalidades deseadas, el catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción comprende de aproximadamente 2,4 % en peso a aproximadamente 5,0 % en peso de zirconia basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia. Sin embargo, debe entenderse que el catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción puede comprender cualquier cantidad de zirconia que varía de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 50,0 %

en peso (o mayor) (o cualquier rango de cantidades de zirconia entre aproximadamente 0,01 % en peso y aproximadamente 50,0 % en peso, en incrementos de 0,01 % en peso, p. ej., de aproximadamente 0,02 % en peso a
5 aproximadamente 49,99 % en peso, basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia).

En algunas modalidades deseadas, el catalizador de sílice-zirconia de la presente invención (i) tiene una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 80,0 μm a
10 aproximadamente 400 μm ; (ii) tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,5 cm^3/g a aproximadamente 3,0 cm^3/g o mayor, según se determina por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH); (iii) tiene un diámetro promedio de poro de aproximadamente 1,0 nm a aproximadamente 100,0 nm; (iv)
15 tiene un área de superficie de partícula BET de al menos aproximadamente 50,0 m^2/g hasta aproximadamente 800 m^2/g ; y (v) comprende de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 50,0 % en peso de zirconia, basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia.

20 En otras modalidades deseadas, el catalizador de sílice-zirconia de la presente invención (i) tiene una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 100,0 μm a aproximadamente 200 μm ; (ii) tiene un volumen de poros de aproximadamente 1,0 cm^3/g a aproximadamente
25 2,0 cm^3/g , según se determina por el método Barrett- Joyner-Halenda (BJH); (iii) tiene un diámetro promedio de poro de aproximadamente 15,0 nm a

aproximadamente 30,0 nm; (iv) tiene un área de superficie de partícula BET de al menos aproximadamente 75,0 m²/g hasta aproximadamente 400 m²/g; y (v) comprende de

- 5 aproximadamente 2,5 % en peso a aproximadamente 15,0 % en peso de zirconia, basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia.

Métodos para elaborar catalizadores de sílice-zirconia

10 usados en los métodos descritos en la presente descripción

El catalizador de sílice-zirconia usado en los métodos descritos en la presente descripción puede formarse por una etapa de recubrimiento y/o impregnación de zirconia, seguida de una o más etapas adicionales, 15 tales como una etapa de secado, una etapa de calcinación o ambas. En algunas modalidades, el método para elaborar catalizador de sílice-zirconia, adecuado para usar en los métodos descritos en la presente descripción, comprende impregnar partículas de sílice porosa con acetato de 20 zirconio en ácido acético con agua; secar las partículas de sílice porosa impregnadas a aproximadamente 105 °C durante aproximadamente 2 horas; y calcinar las partículas de sílice porosa impregnadas secas a aproximadamente 500 °C durante aproximadamente 4 horas.

25 Típicamente, el método para elaborar catalizador de sílice-zirconia comprende una etapa de impregnación que

permite el contacto entre las partículas de sílice porosa y el acetato de zirconio durante un período de tiempo deseado. En algunas modalidades, la etapa de impregnación permite el contacto entre las partículas de sílice porosa y el acetato de zirconio durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos. Sin embargo, debe entenderse que la etapa de impregnación puede permitir el contacto entre las partículas de sílice porosa y el acetato de zirconio durante cualquier período de tiempo deseado.

En algunas modalidades deseadas, después de la etapa de impregnación y antes de la etapa de secado, el método para elaborar catalizador de sílice-zirconia comprende dejar que las partículas de sílice porosa impregnadas se muelan durante aproximadamente 60 minutos. Debe entenderse que las partículas de sílice porosa impregnadas pueden molerse (o estar molidas) durante cualquier período de tiempo deseado.

Composiciones usadas en y producidas por los métodos descritos en la presente descripción

La presente invención está dirigida, además, a composiciones que contienen triglicéridos que comprenden el catalizador de sílice-zirconia descrito en la presente descripción. Como se describió anteriormente, típicamente, una composición dada que contiene triglicéridos (es decir, antes o después de los métodos descritos anteriormente

para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos y/o métodos para producir un aceite comestible, antes de eliminar el

5 catalizador de sílice-zirconia) comprende una cantidad mayor que aproximadamente 0,01 % en peso, típicamente, de aproximadamente 0,50 % en peso a aproximadamente 10,0 % en peso (o cualquier rango de porcentajes en peso entre aproximadamente 0,50 % en peso y aproximadamente 10,00 %

10 en peso, en incrementos de 0,01 % en peso, p. ej., de aproximadamente 1,00 % en peso a aproximadamente 3,00 % en peso) del catalizador de sílice-zirconia descrito en la presente descripción basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia y la composición que

15 contiene triglicéridos. Como se describió anteriormente, en algunas modalidades deseadas, la composición que contiene triglicéridos de la presente invención comprende el catalizador de sílice-zirconia descrito en la presente descripción en un aceite (p. ej., un aceite comestible tal

20 como aceite de frijol de soya o aceite de palma) o un disolvente orgánico (p. ej., un disolvente que disuelve triglicéridos tal como tolueno) (es decir, antes o después de los métodos descritos anteriormente para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de

25 glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos y/o métodos para producir un

aceite comestible, antes de eliminar el catalizador de sílice-zirconia). En algunas modalidades deseadas, la composición que contiene triglicéridos de la presente invención comprende el catalizador de sílice-zirconia
5 descrito en la presente descripción en un aceite comestible (p. ej., aceite de frijol de soya o aceite de palma) (es decir, antes o después de los métodos descritos anteriormente para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster
10 glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos y/o métodos para producir un aceite comestible, antes de eliminar el catalizador de sílice-zirconia).

La presente invención está dirigida, además, a
15 aceites y composiciones que contienen triglicéridos producidas por los métodos descritos anteriormente para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de una composición que contiene triglicéridos y/o métodos
20 para producir un aceite comestible, antes o después de eliminar el catalizador de sílice-zirconia. En algunas modalidades deseadas, los métodos descritos se usan para producir un aceite comestible.

Debe entenderse que aunque los catalizadores de
25 sílice-zirconia, métodos y usos descritos anteriormente se describen como “que comprenden” uno o más componentes o

etapas, los catalizadores de sílice-zirconia, métodos y usos descritos anteriormente pueden “comprender”, “consistir en” o “consistir esencialmente en” cualquiera de los componentes o etapas de los catalizadores de sílice-zirconia, métodos y usos descritos anteriormente.

Por consiguiente, donde la presente invención, o una porción de esta, se describe con un término abierto tal como “que comprende”, debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique de cualquier otra manera) la descripción de la presente invención, o la porción de esta, también debe interpretarse que describe la presente invención, o una porción de esta, usando los términos “que consiste esencialmente en” o “que consiste en” o variaciones de estos como se describe más adelante.

Como se usa en la presente descripción, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene”, “contiene”, “que contiene”, “caracterizado por” o cualquier otra variación de estos, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva, sujetos a cualquier limitación explícitamente indicada de cualquier otra manera, de los componentes mencionados. Por ejemplo, un catalizador de sílice-zirconia, método y/o uso que “comprende” una lista de elementos (p. ej., componentes o etapas) no está necesariamente limitado solo a esos elementos (o componentes o etapas), sino que puede

incluir otros elementos (o componentes o etapas) no enumerados expresamente o inherentes al catalizador de sílice-zirconia, método y/o uso.

Como se usa en la presente descripción, las
5 frases de transición “consiste en” y “que consiste en” excluyen cualquier elemento, etapa o componente no especificado. Por ejemplo, “consiste en” o “que consiste en” usados en una reivindicación limitarían la reivindicación a los componentes, materiales o etapas
10 mencionados específicamente en la reivindicación, excepto por las impurezas comúnmente asociadas con estos (es decir, impurezas dentro de un componente determinado). Cuando la frase “consiste en” o “que consiste en” aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en
15 lugar de seguir inmediatamente el preámbulo, la frase “consiste en” o “que consiste en” se limita solo a los elementos (o componentes o etapas) que se exponen en esa cláusula; otros elementos (o componentes) no se excluyen de la reivindicación en su conjunto.

20 Como se usa en la presente descripción, las frases de transición “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en” se usan para definir catalizadores de sílice-zirconia, métodos y/o usos que incluyen materiales, etapas, características, componentes
25 o elementos, además de aquellos literalmente descritos,

siempre que esos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales no afecten materialmente la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. El término “que
5 consiste esencialmente en” ocupa un punto medio entre “que comprende” y “que consiste en”.

La presente invención se ilustra, además, por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como una manera de imponer limitaciones al
10 alcance de esta. Por el contrario, debe entenderse claramente que puede recurrirse a varias otras modalidades, modificaciones y equivalentes de estas que, después de leer la descripción de la presente descripción, pueden sugerirse a los expertos en la técnica sin
15 apartarse del espíritu de la presente invención y/o del alcance de las reivindicaciones anexas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos describen (i) procesos
20 de acuerdo con la presente invención para preparar catalizador de sílice-zirconia y (ii) la evaluación del catalizador de sílice-zirconia para reducir una cantidad de glicidol, éster glicidílico o tanto éster de glicidol como éster glicidílico dentro de diversas composiciones
25 que contienen triglicéridos.

Mediciones del volumen de poros de nitrógeno y del área de superficie BET de muestras de partículas de sílice-zirconia

Los volúmenes de poros de nitrógeno del catalizador de sílice-zirconia se midieron usando un analizador AUTOSORB® iQ, disponible de Quantachrome Instrument (Boynton Beach, FL). La desgasificación para cada muestra se realizó a 65 °C (es decir, por debajo de la temperatura de fusión de la cera de aproximadamente 80 °C) durante 4 horas. Las isothermas de desorción y adsorción de nitrógeno se midieron a 77 K con un aumento de presión de nitrógeno de 0,01 % atmósfera a 0,998 % atmósfera, y posteriormente a un descenso de 0,998 % atmósfera a 0,025 % atmósfera, respectivamente. Los volúmenes de poros se calcularon usando el programa ASIQUIN™, versión 5.0 basado en la teoría de BJH. Ver, por ejemplo, Barrett et al., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J Am Chem Soc. 1951, 73 (1), págs. 373-380, y el área de superficie BET también fueron cálculos basados en el método Brunauer Emmet Teller (Brunauer, et al., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”. J. Am Chem Soc. 1938, 60 (2): 309-319), cuyas materias se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

25

Análisis de la concentración total de glicidol

La concentración total de glicidol de una muestra dada se determinó usando el Método oficial de AOCS Cd 29c-13, cuya materia se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad. Este método
5 determina una concentración de la suma de (i) el glicidol libre total y (ii) glicidol unido (es decir, ésteres glicidílicos) presentes en una muestra dada.

Síntesis del catalizador

10 Las partículas del catalizador de sílice-zirconia porosas se prepararon usando el siguiente procedimiento. Una cantidad deseada de acetato de zirconio se diluyó en ácido acético con agua y se usó para impregnar las partículas de sílice porosa en el transcurso de 30 minutos
15 y, posteriormente, se dejó moler durante una hora adicional. Después, el material se secó a 105 °C durante 2 horas y, después, se calcinó a 500 °C durante 4 horas.

El catalizador de sílice-zirconia resultante tenía una concentración de zirconia que varía de 0,01 % en
20 peso a 49,99 % en peso. Como se analiza mejor a continuación, en algunas modalidades, el catalizador de sílice-zirconia que tiene una concentración de zirconia que varía de aproximadamente 2,00 % en peso a aproximadamente 20,00 % en peso proporcionó resultados
25 eficaces. Las concentraciones finales de zirconia se determinaron usando análisis de trazas elementales de ICP.

Se formaron cuatro catalizadores de sílice-zirconia de muestra, catalizadores A a D, usando el procedimiento de síntesis descrito en la presente descripción. Las propiedades de los catalizadores A a D se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores de muestra A a D

Componente	Área de superficie (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	Tamaño de partícula (µm)	Zirconia (% en peso)
A	326	1,55	210	150	5,1
B	339	1,57	216	150	2,5
C	293	1,40	191	150	14,3
D	77	0,51	238	150	6,0

Procedimiento de reacción

Cada aceite/disolvente se cargó en un frasco de fondo redondo y se enriqueció con glicidol y/o un éster glicidílico (p. ej., oleato de glicidilo). El mezclador superior se configuró a 250 rpm. El reactor se purgó con un gas inerte y, después, se tomó una muestra inicial para el análisis por GC/MS. Se añadió la cantidad de catalizador deseada de catalizador de sílice-zirconia, después, se incrementó la temperatura hasta el punto de ajuste deseado. Después de la cantidad de tiempo deseada se tomó una muestra final, después, se filtró a través de un disco de filtro antes del análisis para eliminar el catalizador sólido.

La temperatura de reacción no está limitada, pero es, preferentemente, aproximadamente 45 °C a aproximadamente 90 °C. Con respecto a la industria de aceites comestibles, mantener la temperatura por debajo de 90 °C ayuda a evitar la oxidación del aceite, pero permite reducir el glicidol y ésteres glicidílicos en una cantidad de tiempo suficiente. Además, el tiempo de reacción no está limitado, pero es preferentemente menor que 2 horas para minimizar el tiempo de permanencia dentro de la refinería.

10 Ejemplo 1 - Experimento de control

El procedimiento de reacción descrito anteriormente se usó en el siguiente ejemplo. El aceite de frijol de soya enriquecido con oleato de glicidilo se mezcló y se calentó hasta una temperatura máxima de 90 °C bajo argón. La concentración total de glicidol dentro de la mezcla de reacción se midió durante un período de 30 minutos como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Resultados experimentales del control

20

Tiempo de reacción	Glicidol (ppm)
Aceite de frijol de soya enriquecido	22,35
Calentado hasta 90 °C	22,58
15 minutos	24,56
30 minutos	23,12

Como se muestra en la Tabla 2, no hay reducción de glicidol/oleato de glicidol sin añadir el catalizador a la mezcla de reacción.

Ejemplo 2 - Efectos de dosificación del catalizador de

5 sílice zirconia en la mezcla de reacción

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. El catalizador A de la presente invención se
10 añadió a 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 % en peso, basado en un peso total del catalizador de sílice-zirconia y aceite de frijol de soya, al aceite de frijol de soya enriquecido con oleato de glicidilo. Las mezclas de reacción se mezclaron y se calentaron hasta una temperatura máxima de 90 °C bajo
15 argón. La concentración de glicidol total dentro de la mezcla de reacción se midió antes y después de un período de 30 minutos como se muestra en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Reducción de epóxido en varias dosificaciones del catalizador

20

Dosificación del catalizador % en peso	Glicidol inicial (ppm)	Glicidol final (ppm)
0,5	9,79	1,62
1,0	10,24	<LOQ
1,5	10,38	<LOQ
2,0	17,90	<LOQ

El límite de cuantificación (LOQ) = 0,20 ppm

Como se muestra en la Tabla 3, una dosificación tan pequeña como 0,5 % en peso de catalizador de sílice-zirconia reduce significativamente el glicidol/oleato de glicidilo dentro de 30 minutos a 90 °C. Similarmente, 5 aumentar la dosificación del catalizador de sílice- zirconia mejora la reducción de glicidol/oleato de glicidilo en la mezcla de reacción durante un período de tiempo establecido.

Ejemplo 3. Concentración de zirconia y su efecto sobre la
10 reducción total de glicidol

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. Los catalizadores A, B, C y D de la 15 presente invención se añadieron al aceite de frijol de soya enriquecido con oleato de glicidilo. Se usó 2,0 % en peso del catalizador de sílice/zirconia, basado en un peso total del catalizador y el aceite de frijol de soya. Las mezclas de reacción se mezclaron y se calentaron 20 hasta una temperatura máxima de 90 °C bajo argón. La concentración de glicidol total dentro de la mezcla de reacción se midió antes y después de un período de 30 minutos como se muestra en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4. Reducción de glicidol a varias concentraciones
25 de zirconia

Componente	Glicidol inicial (ppm)	Glicidol final (ppm)
A	17,90	<LOQ
B	10,23	0,24
C	11,19	<LOQ
D	32,57	<LOQ

Como se muestra en la Tabla 4, aumentar la concentración de zirconia en la base de sílice mejora significativamente la reducción de glicidol/oleato de glicidilo en la mezcla de reacción.

Ejemplo 4 - Temperatura de reacción y su efecto sobre la reducción de glicidol total

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. El catalizador A de la presente invención se añadió al aceite de frijol de soya enriquecido con oleato de glicidilo. Se usó 2,0 % en peso del catalizador de sílice/zirconia, basado en un peso total del catalizador y el aceite de frijol de soya. Las mezclas de reacción se mezclaron y se calentaron hasta una temperatura máxima de 23 °C (sin adición de calor), 45 °C y 90 °C bajo argón. La concentración de glicidol total dentro de la mezcla de reacción se midió antes y después de un período de 7 horas, 2 horas y media hora, respectivamente, como se muestra en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5. Reducción de glicidol a varias temperaturas

Temperatura	Tiempo de reacción (horas)	Glicidol inicial (ppm)	Glicidol final (ppm)
Ambiente	7,0	20,00	1,24
45 °C	2,0	23,65	<LOQ
90 °C	0,5	17,90	<LOQ

Como se muestra en la Tabla 5, esta reacción catalítica prosigue sin ningún calor adicional. Calentar la mezcla acelera la reacción en forma catalítica verdadera, sin embargo, el calor excesivo podría provocar la formación de más glicidol/oleato de glicidilo. Por ejemplo, se conoce anteriormente, en la refinación de aceites comestibles, que los ésteres glicidílicos se forman durante el proceso de desodorización a temperaturas de 200 °C o mayores.

10 Ejemplo 5 - Reducción total de glicidol a 45 °C en aceite de frijol de soya y su efecto en la oxidación

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. El catalizador A de la presente invención se añadió al aceite de frijol de soya enriquecido con oleato de glicidilo. Se usó 2,0 % en peso del catalizador de sílice/zirconia, basado en un peso total del catalizador y el aceite de frijol de soya. La mezcla de reacción se mezcló y se calentó hasta una temperatura máxima de 45 °C bajo argón. La concentración de ácido graso libre (% de FFA, por sus siglas en inglés), el valor de p-anisidina (p-AV), la concentración total de glicidol y el valor de

peróxido (PV, por sus siglas en inglés) dentro de la mezcla de reacción se midieron durante un período de 2 horas como se muestra en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6. Oxidación del aceite de frijol de soya a 45 °C

5

Tiempo de reacción	% de FFA	p-AV	PV	Glicidol (ppm)
Aceite de frijol de soya enriquecido	1,1	1,2	3,1	23,65
30 minutos	1,1	1,0	1,5	3,57
2 horas	1,2	1,1	1,1	<100

Como se muestra en la Tabla 6, la concentración de ácido graso libre y el valor de p-anisidina no cambiaron, mientras que el valor de peróxido y la

10 concentración total de glicidol disminuyeron durante el período de reacción de dos horas. Esto revela que no se produce degradación significativa durante esta reacción de reducción de glicidol/éster glicidílico.

Ejemplo 6 - Reducción total de glicidol a 90 °C en aceite

15 de palma y su efecto en la oxidación

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. El catalizador A de la presente

20 invención se añadió al aceite de palma enriquecido con oleato de glicidilo. Se usó 2,0 % en peso del catalizador de sílice/zirconia, basado en un peso total del catalizador y el aceite de palma. La mezcla de reacción

se mezcló y se calentó hasta una temperatura máxima de 90 °C bajo argón. La concentración de ácido graso libre, el valor de p-anisidina (p-AV), el valor de peróxido (PV) y la concentración de glicidol total dentro de la mezcla de reacción se midieron durante un período de 30 minutos como se muestra en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 7. Reducción total de glicidol y oxidación en aceite de palma a 90 °C

Tiempo de reacción	% de FFA	p-AV	PV	Glicidol (ppm)
Aceite de palma enriquecido	1,0	4,6	7,7	27,04
Calentado hasta 90 °C	0,9	4,4	5,2	10,62
15 minutos	1,2	5,2	1,6	2,95
30 minutos	0,9	5,6	1,3	<LOQ

10

Como se muestra en la Tabla 7, la concentración de ácido graso libre y el valor de p-anisidina no cambiaron significativamente, mientras que el valor de peróxido y el contenido total de glicidol disminuyeron durante el período de reacción de treinta minutos, con el contenido total de glicidol final menor que una cantidad medible. El aceite de palma se oxida fácilmente después del calentamiento, lo que explica el pequeño, pero insignificante aumento, en el p-AV. Con solo reducir la temperatura de reacción se evitará la formación de productos de oxidación secundarios.

20

Ejemplo 7 - Efectos de la matriz/disolvente en la reducción de glicidol

La síntesis del catalizador y el procedimiento de reacción descritos anteriormente se usaron en el siguiente ejemplo. El catalizador A de la presente invención se añadió a la matriz de reacción enriquecida con glicidol libre. Se usó 2,0 % en peso del catalizador de sílice/zirconia, basado en un peso total del catalizador y la matriz/disolvente. La mezcla de reacción se mezcló y se calentó hasta una temperatura máxima de 90 °C bajo argón. La concentración de glicidol total dentro de la mezcla de reacción se midió después de un período de 30 minutos como se muestra en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8. Efectos de la matriz de reacción en la reducción de glicidol

Matriz de reacción	Glicidol inicial (ppm)	Glicidol final (ppm)
Aceite de frijol de soya enriquecido	76,05	0,21
Tolueno enriquecido	53,02	<LOQ

Como se muestra en la Tabla 8, la reacción prosigue tanto en matrices de aceite comestible como de disolvente orgánico para reducir glicidol libre además de ésteres glicidílicos.

Ejemplo comparativo 8 - Uso del catalizador de
sílice/zirconia comercialmente disponible

El procedimiento de reacción descrito
5 anteriormente y las partículas de sílice/zirconia no porosas
disponibles comercialmente, adquiridas a través de Fisher
Scientific, se usaron en el siguiente ejemplo. Una muestra
de microesferas de sílice/zirconia de 0,1 mm fue fabricada
por Bio Spec Products (número de catálogo:
10 NC0362415) y la otra muestra de microesferas de
sílice/zirconia de 0,1 mm fue fabricada por Research
Products International Corp (número de catálogo: 50212145).
Las partículas de sílice/zirconia disponibles
comercialmente se añadieron al aceite de frijol de soya
15 enriquecido con oleato de glicidilo. Se usó 2,0 % en peso
de las partículas de sílice/zirconia, basado en un peso
total de las partículas y el aceite de frijol de soya. La
mezcla de reacción se mezcló y se calentó hasta una
temperatura máxima de 90 °C bajo argón. El valor de p-
20 anisidina (p-AV), el valor de peróxido (PV) y la
concentración de glicidol total dentro de la mezcla de
reacción se midieron antes y después de un período de 30
minutos como se muestra en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9. Reducción total de glicidol y oxidación con
25 partículas de sílice/zirconia disponibles comercialmente

	Tiempo de reacción	p-AV	PV	Epóxido (ppm)
Bio Spec (29,2 % de zirconia)	Aceite de frijol de soya enriquecido	1,1	2,84	25,56
	Calentado hasta 90 °C	1,2	3,09	22,11
	15 minutos	1,5	3,19	24,68
	30 minutos	1,3	3,06	24,61
RPI Corp (34,0 % de zirconia)	Aceite de frijol de soya enriquecido	1,0	4,27	22,17
	Calentado hasta 90 °C	0,7	4,75	29,60
	15 minutos	1,4	5,79	23,37
	30 minutos	1,2	5,14	21,13

Como se muestra en la Tabla 9, las partículas de sílice/zirconia no porosas disponibles comercialmente no reducen eficazmente el glicidol total en una mezcla de reacción dada en comparación con el catalizador de sílice/zirconia de la presente invención descrito en la presente descripción. A diferencia del catalizador de sílice/zirconia de la presente invención descrito en la presente descripción, estas partículas de sílice/zirconia disponibles comercialmente no son porosas y tienen un área de superficie menor.

Si bien la invención se ha descrito con una cantidad limitada de modalidades, estas modalidades específicas no están previstas para limitar el alcance de la invención como se describe y reivindica de cualquier otra manera en la presente descripción. Puede ser evidente para los expertos en la técnica después de la revisión de las modalidades ilustrativas de la presente descripción que son posibles otras modificaciones,

equivalentes y variaciones adicionales. Todas las partes y los porcentajes de los ejemplos, así como del resto de la especificación, son en peso, a menos que se especifique de cualquier otra manera. Además, cualquier

5 rango de cifras citadas en la especificación o las reivindicaciones, tales como los que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medición, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporar, literalmente y expresamente, en la presente

10 descripción, como referencia o de cualquier otra manera, cualquier cifra comprendida dentro de tal rango, que incluye cualquier subconjunto de cifras dentro de cualquier rango citado. Por ejemplo, cada vez que se describe un rango numérico con un límite inferior, R_L , y

15 un límite superior R_u , se describe específicamente cualquier número R que cae dentro del rango. En particular, los siguientes números R dentro del rango se describen, específicamente: $R = R_L + k(R_u - R_L)$, donde k es una variable que varía de 1 % a 100 % con un

20 incremento de 1 %, p. ej., k es 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %. ... 50 %, 51 %, 52 %. ... 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, o 100 %. Además, cualquier rango numérico representado por dos valores de R , como se calcula anteriormente se describe, además, específicamente. Cualquier modificación

25 de la invención, además de aquellas que se muestran y describen en la presente descripción, serán evidentes

para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior y las figuras adjuntas. Se pretende que tales modificaciones entren dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Todas las publicaciones citadas
5 en la presente descripción se incorporan en su totalidad como referencia.