



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 348**

51 Int. Cl.:
B01D 15/38 (2006.01)
B01D 15/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08172434 .6**
96 Fecha de presentación : **19.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2072102**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para obtener sustancias asociadas grasas a partir de combustibles y uso de este procedimiento.**

30 Prioridad: **20.12.2007 DE 10 2007 061 436**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.**
Hansastraße 27C
80686 München, DE

72 Inventor/es: **Heil, Volker;**
Grevé, Anna;
Weber, Achim;
Tovar, Günter;
Herold, Marc;
Hirth, Thomas;
Gruber-Traub, Carmen;
Nellese, Anke y
Kraft, Axel

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 366 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para obtener sustancias asociadas grasas a partir de combustibles y uso de este procedimiento

5 Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente alemana 10 2007 061 436.7, cuyo contenido declarativo se toma por el presente documento como referencia.

10 La invención se refiere a un procedimiento para aislar sustancias asociadas grasas a partir de combustibles, especialmente biocombustibles, así como a partir de aceites y grasas que se usan para producir biocombustibles. La obtención se realiza, a este respecto, por medio de la adsorción de la sustancia asociada grasa en una sustancia con identificación molecular (MIM).

15 Ciertos aceites y grasas biogénicos, especialmente aquéllos de origen vegetal, se procesan en procedimientos técnicos para dar productos no alimenticios como biodiesel y jabones. Para estos productos no alimenticios, las sustancias asociadas grasas contenidas en estas grasas y aceites (como triglicéridos y ácidos grasos libres) no tienen ningún significado o tienen sólo un significado minoritario o son incluso indeseadas. Especialmente han de nombrarse en este caso los denominados "componentes minoritarios", o sea sustancias asociadas grasas que pueden producirse en baja concentración, sin embargo en forma pura tienen un alto valor comercial. Como representantes importantes pueden mencionarse según esto tococromanoles como tocoferol, carotenoides, 20 esteroides, lecitina y glucosinolatos.

25 Por el estado de la técnica se conocen una serie de procedimientos para obtener componentes minoritarios a partir de aceites y grasas. Se trata según esto o bien de métodos puramente físicos o de métodos en los que existe una combinación de derivatización química y extracción física. Según esto ha de realizarse o bien en primer lugar una derivatización situada aguas abajo o bien un tratamiento que requiere mucha energía de toda la cantidad de aceite con disolventes o gases supercríticos. El documento US 2002/0042527 A1 describe, por ejemplo, un procedimiento para obtener tocoferoles de aceites vegetales, en el que se realizan en primer lugar una esterificación y posteriormente etapas de destilación y extracción. El documento DE 34 24 614 C2 describe un procedimiento, en el que se extraen sustancias orgánicas como tocoferol de grasas y aceites vegetales a altas presiones pero en la fase 30 subcrítica del disolvente (por ejemplo CO₂). El documento DE 101 64 274 B4 describe un procedimiento para extraer continuamente ácidos grasos libres, tocoferoles y esteroides de aceites nativos, en el que la mezcla de ácidos grasos libres y aceites nativos se mezcla con un alcohol como agente de extracción y se somete a ultrasonidos. En la fase alcohólica pueden acumularse, a este respecto, ácidos grasos libres, tocoferoles y esteroides y separarse a continuación.

35 Los procedimientos anteriores tienen el inconveniente de que son relativamente costosos y tienen muchas etapas y que no se realiza ninguna separación selectiva de los distintos componentes (por ejemplo en α -tocoferol y γ -tocoferol). Según la invención se da a conocer un procedimiento, en el que se realiza la separación por medio de polímeros de impresión molecular.

40 El documento DE 199 36 992 A1 describe un procedimiento para separar sustancias y analizar mezclas de sustancias líquidas o gaseosas, en el que se realiza una separación de los distintos componentes de la mezcla de sustancias por medio de una filtración por afinidad mediante una disposición con polímero impreso en molde. El polímero impreso en molde se aplica para ello en una membrana de plástico o en placas de microtitulación. El procedimiento tiene el inconveniente de que con ello sólo es posible una indicación cualitativa sobre componentes 45 contenidos.

50 El documento DE 10 2005 032 054 A1 describe un procedimiento para separar y purificar sustancias o mezclas de sustancias. Según esto se conduce una suspensión o una disolución, que contiene la sustancia o la mezcla de sustancias, a través de una columna que contiene un relleno de la columna con un revestimiento de una sustancia con identificación molecular. En el centro de esta etapa se encuentra la producción de sustancias bioquímicas y químicas altamente puras. Un procedimiento para separar componentes minoritarios no se describe en esta etapa.

55 Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de superar los inconvenientes del estado de la técnica e indicar un procedimiento con el que pueden obtenerse de manera selectiva y en altos grados de pureza sustancias asociadas grasas a partir de combustibles. Este objetivo se soluciona mediante el procedimiento según las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes indican perfeccionamientos ventajosos.

60 El procedimiento según la invención para obtener sustancias asociadas grasas a partir de combustibles presenta las siguientes etapas: en primer lugar se proporciona una columna, en la que está contenida una sustancia con identificación molecular (MIM). Esta sustancia puede estar presente al menos parcialmente como revestimiento en la propia columna, sin embargo puede estar contenida también en cuerpos llenadores, que están contenidos en la columna y/o puede contener cuerpos llenadores de una sustancia con identificación molecular y/o puede contener 65 cuerpos llenadores que están revestidos con una sustancia con identificación molecular. Las dos últimas alternativas mencionadas se prefieren especialmente según esto. Con esta columna se pone en contacto a continuación el material de partida líquido, que contiene sustancias asociadas grasas, de modo que al menos una sustancia

asociada grasa se adsorbe en la sustancia con identificación molecular. Esta etapa se denomina a continuación fase de adsorción. La adsorción de la sustancia ha de realizarse, según esto, de manera no cuantitativa. Por motivos económicos de procedimiento tiene lugar incluso generalmente sólo una adsorción parcial de la sustancia asociada grasa. Por material de partida se entienden según la invención combustibles que contienen sustancias asociadas grasas. En este caso pueden nombrarse especialmente biocombustibles y aceites y grasas, que se usan para producir biocombustibles o se generan durante la producción de biocombustibles. A continuación de la fase de adsorción se realiza la fase de desadsorción. Según esto se desadsorbe de nuevo la al menos una sustancia asociada grasa de la sustancia con identificación molecular (MIM), poniéndose en contacto un disolvente líquido, gaseoso o en forma de vapor con la MIM. La sustancia asociada grasa se disuelve entonces en el disolvente al menos parcialmente. Para aislar la sustancia asociada grasa se separa finalmente el disolvente de la al menos una sustancia asociada grasa mediante procedimientos convencionales.

La ventaja esencial del procedimiento según la invención es que se proporciona un método en el que los materiales de partida usados pueden seguir usándose posteriormente también tras la separación de las sustancias asociadas grasas. En el procedimiento que trabaja sin MIM según el estado de técnica no es posible separar en ninguno de los procesos componentes minoritarios de un flujo de aceite, sin modificar químicamente a éstos a través de la extracción de componentes minoritarios hacia fuera. Por el contrario es posible según la invención la separación de sustancias asociadas grasas por ejemplo de aceite de colza durante su tratamiento previo para su uso en plantas de biodiesel. Si se usan las sustancias de partida usadas en el campo alimentario, entonces la invención permite también una mejora de la compatibilidad de las grasas y aceites vegetales para el organismo humano, dado que pueden separarse selectivamente sustancias asociadas grasas incompatibles o que pueden usarse difícilmente (pueden nombrarse por ejemplo glucosinolatos en el caso del aceite de colza o gossipol en el caso del aceite de algodón). Una ventaja esencial adicional es que el procedimiento según la invención puede usarse siempre como "solución de complemento" y por consiguiente con gasto técnico reducido se permite un valor añadido adicional en el tratamiento de grasas y aceites biogénicos. De ese modo pueden obtenerse las sustancias asociadas grasas separadas sin el uso de materia prima adicional como flujo de producto secundario de procesos de producción existentes. De manera opuesta al procedimiento de obtención convencional de las sustancias asociadas grasas, la ventaja se encuentra también en que el flujo de aceite o de grasa ha de someterse sólo a un aporte de energía bajo adicional específico de la masa. Esencialmente ha de nombrarse, según esto, sólo un aporte de energía mecánico para superar la pérdida de presión que resulta mediante el paso por la columna de adsorción. Adicionalmente para ello se tiene en consideración esencialmente tan sólo un aumento de la temperatura para reducir la viscosidad del material de partida.

Las sustancias necesarias para el procedimiento según la invención con identificación molecular (MIM) pueden ser polímeros (MIP) o materiales cerámicos (MIC) de impresión molecular. A los MIP pertenecen también hidrogeles (si se encuentran los MIM sin embargo en una matriz de un hidrogel o un lipogel, entonces no se usa como MIM igualmente un hidrogel. La producción de estas sustancias se realiza según el procedimiento general conocido en el que los MIM se producen en presencia de un molde. Por ejemplo se mencionan polímeros de impresión molecular, con los que la producción se realiza mediante polimerización o precipitación en presencia de un molde. A este respecto, el molde está compuesto de un compuesto que coincide completamente o en partes de su estructura con el compuesto que va a separarse. A este respecto, la polimerización puede realizarse como polimerización en disolución, polimerización en bloque, polimerización en emulsión, polimerización en miniemulsión, polimerización por dispersión o polimerización por precipitación. Por ejemplo, el documento DE 100 31 859 A1 describe un procedimiento para producir los MIM por medio de polimerización en miniemulsión. El documento WO 01/19886 A1 indica un procedimiento adicional.

En una configuración ventajosa se producen los cuerpos llenadores revestidos con MIM mediante revestimiento de cuerpos llenadores que pueden usarse en un procedimiento de destilación. Ciertos cuerpos llenadores de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento DE 10 2005 03 054 A1. Como cuerpos llenadores para procedimientos de destilación han de nombrarse, por ejemplo, monturas de Berl, anillos de Raschig, anillos de Pall, cilindros, esferas, esferas huecas, granulados o mezclas de dos o varios de estos cuerpos llenadores. Tienen la ventaja de que tienen una superficie especialmente grande que está revestida con MIM. Además es especialmente ventajoso en este caso la demanda energética por la pérdida de presión reducida en comparación con procedimientos de absorción convencionales. Alternativamente son adecuados también otros cuerpos conformados como cuerpos llenadores, siempre que la proporción superficie/volumen sea mayor o igual a la de los anillos de Raschig.

En una forma de realización alternativa, los cuerpos llenadores (no revestidos) pueden estar compuestos de un material poroso o pueden comprender zonas de material poroso (especialmente un revestimiento de un material poroso). A este respecto, los cuerpos llenadores pueden tener básicamente cualquier forma geométrica y pueden tener también la misma forma geométrica como los cuerpos llenadores descritos anteriormente que pueden usarse en un procedimiento de destilación. Si se usan cuerpos llenadores de material poroso, entonces además de la superficie exterior puede estar revestida también la superficie interior de los cuerpos llenadores con MIM. Mediante esto puede aumentarse muchas veces la capacidad de adsorción específica relacionada con la superficie del cuerpo llenador exterior para las sustancias asociadas grasas que van a adsorberse en comparación con la ocupación puramente exterior de los materiales de cuerpos llenadores no porosos.

Los cuerpos llenadores porosos deben contener especialmente macroporos. Especialmente deben estar presente un porcentaje claro de poros con un diámetro de poro entre 50 nm y 10 μm , preferentemente entre 200 nm y 1 μm , de manera especialmente preferente entre 250 y 500 μm . El diámetro de poro medio puede ascender especialmente a de 50 nm a 3 μm , preferentemente al menos a 0,5 μm . A este respecto, volúmenes de poro, diámetros de poro y diámetros de poro medios pueden medirse por medio de la porosimetría de mercurio o pueden determinarse a partir de los datos medidos por medio de la porosimetría de mercurio. Es esencial que, para un aumento eficaz de la capacidad de adsorción, pueda revestirse con los MIM más superficie interior que superficie exterior, especialmente al menos 5 veces más superficie interior que exterior, preferentemente al menos 10 veces más superficie interior que exterior. A este respecto, como superficie exterior se entienden también todos los poros con un diámetro mayor de 2 mm. A este respecto, la determinación de la superficie interior puede realizarse para poros con un diámetro de hasta aproximadamente 950 μm por medio de la porosimetría de mercurio. Para poros mayores de aproximadamente 950 μm a 2 mm puede extrapolarse la superficie entonces mediante los registros microscópicos (por ejemplo registros con microscopio óptico o con microscopio electrónico) mediante evaluación para los valores determinados por medio de la porosimetría de mercurio. La superficie exterior puede determinarse igualmente mediante evaluación de registros microscópicos (especialmente para el caso que al menos el 95% de los cuerpos llenadores porosos tengan una estructura monodispersa). Si la estructura de los cuerpos llenadores porosos es irregular, entonces se determina la dimensión de la superficie exterior mediante extrapolación. A este respecto, para la superficie exterior se aplica provisionalmente la superficie a una esfera pensada que circunscribe el respectivo cuerpo llenador. El radio de la esfera se determina, según esto, por medio de los tamaños de partícula (o diámetro de partícula) determinados mediante procedimientos de cribado.

Los MIM usados según la invención, especialmente los MIM usados para el revestimiento de cuerpos llenadores porosos, tienen con frecuencia un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 a 500 nm, preferentemente de 150 a 300 nm. El tamaño de partícula medio se determina, según esto, por medio de dispersión de luz.

En una forma de realización, los cuerpos llenadores porosos también pueden hidrofobizarse químicamente de manera previa, o pueden revestirse con un material, especialmente un polímero que permite una fijación química de los MIPS, por ejemplo mediante "puentes de anclaje" que contienen organo-azufre, organo-nitrógeno u organo-oxígeno, que pueden contener opcionalmente también varias cadenas de hidrocarburo como espaciadores. Como materiales con grupos de anclaje se tienen en consideración, según esto, especialmente los materiales o polímeros que se usan para la producción de intercambiadores iónicos. Una hidrofobización puede realizarse, por ejemplo, realizando un revestimiento de los poros con una capa de carbono. Esto puede realizarse especialmente disociando químicamente un material que contiene carbono sobre la superficie de los poros. Como material que contiene carbono se tienen en consideración, según esto, por ejemplo grasas y/o sustancias con baja viscosidad (por ejemplo dibutil éter). Además pueden usarse ácidos α -hidroxicarboxílicos (por ejemplo ácido láctico). Por último tienen la ventaja de que mediante el tipo y la cantidad del ácido usado para la disociación puede controlarse el grado de hidrofobización.

Como cuerpos llenadores porosos se tienen en consideración cualquier tipo de materiales cerámicos porosos, especialmente catalizadores o materiales de soporte porosos que se usan en caso de la producción de óxido de etileno o la producción de anhídrido del ácido maleico. Pueden nombrarse además óxido de aluminio poroso y materiales cerámicos porosos que contienen óxido de aluminio especialmente también sílice y piedra pómez así como materiales sintéticos según el tipo de piedra pómez.

Como cuerpos llenadores porosos pueden revestirse, por ejemplo, cuerpos llenadores de α -óxido de aluminio macroporoso calcinado. Éstos pueden revestirse, por ejemplo, con MIP en forma de esferas con dimensiones exteriores de aproximadamente 200 nm. El α -óxido de aluminio macroporoso puede obtenerse, por ejemplo, por la empresa CeramTec CZ. El documento DE 2922258 A1 y el documento DE 19803890 A1 indican un procedimiento para la producción, a los que se hace referencia completamente en relación a esto.

En otra forma de realización, los cuerpos llenadores, que contienen una sustancia con identificación molecular (MIM), presentan especialmente un revestimiento con la sustancia con identificación molecular (MIM), además de la sustancia con identificación molecular (MIM) presentan una matriz polimérica en la que se encuentra la sustancia funcionalizada de manera acabada con identificación molecular (MIM). Especialmente pueden nombrarse según esto con respecto a un cuerpo llenador, los que están compuestos de la matriz polimérica y la sustancia con identificación molecular (MIM) o los que comprenden estos dos materiales; por otro lado pueden nombrarse cuerpos llenadores con revestimientos que están compuestos de la matriz polimérica y la sustancia con identificación molecular (MIM) o que comprenden estos dos materiales. Los cuerpos llenadores o revestimientos de la matriz polimérica y la sustancia con identificación molecular (MIM) generalmente no son dimensionalmente estables según esto (ya no vuelven a su forma de partida, o sea al contrario de, por ejemplo, una esponja tras sollicitación mecánica).

Como matriz polimérica se tienen en consideración según esto especialmente hidrogeles y/o lipogeles. Por un hidrogel se entiende según esto un polímero insoluble en agua cuyas moléculas están enlazadas químicamente, por ejemplo mediante enlaces covalentes o iónicos o físicamente, por ejemplo mediante entrelazamiento de las cadenas

poliméricas, para dar una red tridimensional, presentando el polímero grupos hidrófilos. Mediante los componentes poliméricos hidrófilos incorporados puede llegarse en agua a una fuente del hidrogel con aumento de volumen, sin que se pierda la consistencia del material. Por un lipogel se entiende de manera correspondiente a esto un polímero insoluble en disolventes no polares del tipo mencionado anteriormente (no debiendo contener ningún grupo hidrófilo), con el que en un disolvente no polar (por ejemplo un aceite) puede llegarse a una fuente del lipogel con aumento del volumen, sin que se pierda la consistencia del material. En cada caso, un hidrogel (aún no cargado) absorbe agua; habitualmente tiene lugar con los hidrogeles según la invención una absorción de agua de al menos el 5% en peso (con respecto al peso del hidrogel). Correspondientemente esto vale para el sistema lipogel/disolvente no polar.

Como hidrogeles y/o lipogeles son adecuados polímeros tanto naturales como sintéticos. Los hidrogeles pueden seleccionarse especialmente del grupo compuesto de polisacáridos, materiales a base de polidimetilsiloxano, materiales a base de (met)acrilato, poli(ácido (met)acrílico), sales del poli(ácido (met)acrílico), poli(acrilamida, polialcoholes, mezclas de materiales de este tipo y copolímeros de los polímeros sintéticos mencionados. Los lipogeles pueden mencionarse especialmente del grupo compuesto de polisacáridos, materiales a base de polidimetilsiloxano, materiales a base de (met)acrilato, poli(ácido (met)acrílico), sales del poli(ácido (met)acrílico), poli(acrilamida, polialcoholes, grasas, aceites, ceras, parafinas, mezclas de materiales de este tipo y copolímeros de los polímeros sintéticos mencionados. Los polisacáridos pueden seleccionarse especialmente del grupo compuesto de alginatos, ácido algínico, amilosa, amilopectina, calosa, carragenano, celulosa, quitina, dextrano, ácido gularónico, inulina, laminarina, liquenina, pululano, pustulano, almidón, derivados de almidón, goma xantana o mezclas de los mismos. El material de matriz puede contener agentes de reticulación y agentes auxiliares del procesamiento y mejoradores de las propiedades (especialmente, cuando se trata de uno de los polímeros sintéticos mencionados).

La producción de cuerpos llenadores o revestimientos de material de matriz, en el que se encuentra la sustancia funcionalizada de manera acabada con identificación molecular (MIP), puede tener lugar por ejemplo de manera convencional debido a que previamente se incorporan los MIP polimerizados y funcionalizados de manera acabada mediante polimerización *in situ* (de los hidrogeles o lipogeles) en hidrogeles o lipogeles poliméricos. A este respecto, los MIP polimerizados y funcionalizados de manera acabada pueden usarse con o sin moléculas de molde acopladas. Una polimerización con moléculas de molde acopladas tiene la ventaja de que los centros de adsorción de los MIP durante la polimerización están protegidos y pueden bloquearse menos fácilmente. La incorporación de los MIP en la polimerización es en la mayoría de los casos irreversible. Como hidrogeles o lipogeles son adecuadas, por tanto, especialmente las sustancias que pueden producirse a partir de los correspondientes monómeros por medio de polimerización *in situ*. Con frecuencia se realiza la polimerización *in situ* ya en el disolvente, que se absorbe por el hidrogel o lipogel, o sea en agua o en un disolvente no polar. A este respecto, la polimerización se realiza según los métodos conocidos por el experto (por ejemplo usando un iniciador de radicales o mediante un procedimiento de policondensación, por ejemplo en presencia de un agente que retira agua y/o aportando energía por ejemplo radiación UV).

Como hidrogeles, en los que se realiza una incorporación reversible de la sustancia con identificación molecular (MIM), pueden usarse por ejemplo hidrogeles de poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAAm) y/o sus copolímeros con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Se conocen hidrogeles de PNIPAAm por su propiedad de modificar su grado de hinchamiento dependiendo de parámetros del entorno. De ese modo, la matriz de hidrogel de PNIPAAm puede cargarse mediante hinchamiento en emulsiones acuosas de nanoMIP y puede descargarse de nuevo mediante aumento de la temperatura por encima de la LCST (*Lower Critical Solution Temperature*, temperatura de disolución crítica inferior), por ejemplo cuando debe disminuir la actividad de los nano-MIP. El gel así colapsado puede hincharse a temperaturas más bajas con emulsión acuosa, nueva de nano-MIP y de ese modo puede "cargarse" de nuevo. Para aumentar la LCST de los hidrogeles de PNIPAAm, pueden usarse ácido acrílico y/o ácido metacrílico como copolímeros, constituyendo los copolímeros preferentemente hasta el 10% en peso de la masa monomérica total usada para la matriz. También en lipogeles es posible una incorporación reversible.

Mediante el uso de la sustancia con identificación molecular (MIM) presente en una matriz puede obtenerse una capacidad de adsorción elevada, relacionada con las superficies de cuerpos llenadores, específica (especialmente como revestimiento sobre materiales de cuerpos llenadores poco porosos o no porosos o directamente como cuerpos llenadores).

El procedimiento según la invención para separar sustancias asociadas grasas puede incorporarse como etapa parcial en un momento cualquiera en el proceso de producción al procesamiento técnico de grasas y aceites biogénicos. De manera ventajosa se produce esto en un momento en el que las grasas y/o los aceites o sus productos y flujos secundarios están presentes de manera líquida o de manera que pueden licuarse mediante la acción de la temperatura y presión. En caso de la producción de biodiesel a partir de aceite de colza puede producirse esto por ejemplo en el destilado a vapor (aceite de partida acondicionado a alta temperatura) en el aceite prensado, no demucilaginado en la mezcla de agente de extracción-aceite, en el aceite extraído no demucilaginado en el flujo de recirculación del agente de extracción, en el aceite demucilaginado, en el aceite con adición de metanol, en la mezcla de productos no separada, en el producto de éster metílico de ácidos grasos de cualquier etapa de purificación o en el producto de glicerina de cualquier etapa de purificación. Según esto es irrelevante si la

etapa de procedimiento según la invención se realiza en una instalación separada o de modo ventajoso en la asociación de instalaciones con una o varias otras etapas de purificación.

El procedimiento según la invención puede realizarse básicamente en dos variantes distintas:

5 Por un lado puede realizarse la separación de las sustancias asociadas grasas completamente en la fase líquida. Según esto se atraviesa la columna en una dirección cualquiera, de modo ventajoso verticalmente desde arriba hacia abajo u horizontalmente. Esta variante tiene la ventaja de que pueden impedirse gradientes gravitacionales de manera perpendicular a la dirección de corriente (por ejemplo marcha por encima de la pared superior en la zona superior, sedimentación de material abrasivo y debido al bloqueo realizado de trayectos de corriente en la zona inferior) sin medidas adicionales. Alternativamente se realiza la separación de sustancias en forma de riego. Según esto se conduce el material de partida líquido en una dirección cualquiera que va hacia abajo, de manera ventajosa verticalmente desde arriba hacia abajo, mientras que se conduce una fase de gas en corriente directa o sin embargo de manera ventajosa (dado que según esto pueden obtenerse tasas de transferencia de sustancias superiores) en corriente cruzada o contracorriente. Las variantes "completamente en la fase líquida" y "riego" pueden seleccionarse respectivamente también para la etapa de desadsorción. En lugar del material de partida líquido se usa entonces el disolvente como fase líquida. El modo de conducción seleccionado puede cambiarse por un lado entre la fase de adsorción y la fase de desadsorción; por otro lado puede tener lugar un cambio también dentro de la fase de adsorción y/o de desadsorción y por ejemplo en primer lugar puede realizarse sólo una separación completamente en la fase líquida y en una segunda columna (para lograr una separación completa de la sustancia asociada grasa) puede conducirse un gas en corriente cruzada, contracorriente o corriente directa.

Por motivos económicos del procedimiento puede ser razonable extraer los cuerpos llenadores tras la fase de adsorción de la columna y realizar la fase de desadsorción en una columna separada. En un proceso de producción del procesamiento técnico de grasas y aceites biogénicos puede realizarse entonces el procedimiento según la invención de modo que sólo la fase de adsorción está incluida en el proceso de producción. En cuanto se realice una adsorción suficiente de la sustancia asociada grasa que va a separarse en los MIM/cuerpos llenadores, pueden evacuarse entonces los cuerpos llenadores de la columna de adsorción y se alimenta la columna de adsorción con nuevos (no cargados) cuerpos llenadores/MIM. Si los cuerpos llenadores/MIM no se extraen de la columna, entonces se realiza la etapa de desadsorción en la columna usada ya para la fase de adsorción.

Una separación de los cuerpos llenadores/MIM antes de la fase de desadsorción puede ser ventajosa también en caso de cuerpos llenadores/MIM muy finamente divididos. Éstos pueden separarse entonces, por ejemplo, mediante filtración, centrifugación o ultrafiltración mecánicamente del material de partida líquido aún adherente. La columna alimentada con los cuerpos llenadores puede estar configurada también de manera que dentro de la columna están dispuestas dos membranas, entre las cuales se encuentran los cuerpos llenadores. Alternativamente pueden estar dispuestas las membranas también fuera de la columna. Es entonces especialmente razonable una disposición entre membranas cuando los cuerpos llenadores están muy finamente divididos. Además puede impedirse mediante una disposición de este tipo que se descarguen MIM despegados de los cuerpos llenadores o de la columna.

La obtención de las sustancias asociadas grasas a partir de los cuerpos llenadores ("desadsorción") se realiza generalmente mediante extracción. Según esto puede usarse un disolvente líquido, casi crítico o supercrítico (o agente de extracción). El uso de disolventes supercríticos se prefiere especialmente según esto (dado que éstos pueden separarse especialmente bien de las sustancias asociadas grasas). Pueden nombrarse especialmente CO₂ supercrítico, H₂O supercrítica y propano supercrítico. Antes de la fase de desadsorción puede realizarse un enjuagado del relleno de la columna para retirar restos que se adhieren a los cuerpos llenadores del material de partida líquido. Preferentemente se usa según esto un disolvente, en el que se disuelve bien el material de partida y se disuelve difícilmente la sustancia asociada grasa que va a separarse. Además puede realizarse también un secado de la columna y/o del relleno de la columna. El secado del relleno de la columna puede realizarse, por ejemplo, mediante la conducción a través de un flujo de gas que dado el caso se calentó. Alternativa o adicionalmente pueden calentarse también la propia columna y/o los cuerpos llenadores. Para ello deben realizarse la columna y/o los cuerpos llenadores (no revestidos) completa o parcialmente de material eléctricamente conductor. También mediante el secado de la columna/del relleno de la columna se obtiene un grado de pureza superior de las sustancias asociadas grasas que van a separarse, dado que mediante esto se separan materiales de partida volátiles y posibles disolventes contenidos (que no corresponde al disolvente usado para la desadsorción). Si los cuerpos llenadores deben secarse, entonces se prefiere preferentemente una disposición de los cuerpos llenadores al menos parcialmente coherente, por ejemplo en forma de rejilla.

Para el procedimiento según la invención pueden usarse también cuerpos llenadores revestidos que están unidos al menos parcialmente entre sí, de modo que resulta un relleno de la columna que tiene forma de rejilla al menos parcialmente. El relleno de la columna puede realizarse entonces de modo que contenga material eléctricamente conductor al menos parcialmente, que puede calentarse para una desadsorción mejorada de nuevo de las sustancias asociadas grasas adsorbidas.

Si el procedimiento según la invención se realiza en un modo en el que la desadsorción no se realiza en un dispositivo separado, sino en el que tiene lugar un cambio fácil del modo de adsorción al modo de desadsorción,

entonces es apropiado el funcionamiento paralelo de varios adsorbedores que se conectan de manera cíclica al modo de desadsorción para permitir un modo de funcionamiento continuo observado macroscópicamente. Además, para la separación de varias sustancias asociadas grasas distintas pueden conectarse una detrás de otra varias columnas que contienen respectivamente distintos MIM (apropiados para las respectivas sustancias asociadas grasas). Naturalmente también es posible una conexión paralela de la columna, sin embargo puede partirse entonces de que el rendimiento obtenido de las respectivas sustancias asociadas grasas es bajo.

Además puede ser ventajoso separar en una primera etapa sólo una mezcla de sustancias asociadas grasas muy similares en la estructura química (por ejemplo distintos carotenoides o tocoferoles). En el procedimiento según la invención se realiza entonces únicamente una separación de sustancias, que contienen una característica de estructura química determinada; una separación adicional puede realizarse entonces por ejemplo usando MIM especialmente apropiados para esto, sin embargo también mediante procedimientos de extracción adecuados con disolventes subcríticos o supercríticos.

Por sustancias asociadas grasas pueden nombrarse según la invención especialmente componentes minoritarios. Habitualmente se encuentra la proporción de los componentes minoritarios que van a separarse en el material de partida entre pocos ppm en peso y el 50% en masa, especialmente en hasta como máximo el 10% en masa, en la mayoría de los casos asciende la proporción a como máximo el 3% en masa. Con frecuencia, también la suma de todos los componentes minoritarios que pueden separarse se encuentra en el intervalo de hasta el 50% en masa, especialmente de hasta el 10% en masa. Por ejemplo se menciona la proporción de tocoferoles en aceite de soja, que asciende al 1,8% en masa. Por motivos técnicos de producción puede ser razonable diseñar el procedimiento de obtención para las sustancias asociadas grasas de modo que se separa en realidad sólo como máximo el 50% (por ejemplo también como máximo el 10%, como máximo el 20% o como máximo el 30%), con frecuencia también como máximo el 70%, de los componentes minoritarios que pueden separarse (por ejemplo para no desacelerar innecesariamente un proceso de producción en el que se realiza la obtención de sustancias asociadas grasas como etapa parcial). A este respecto, el diseño concreto del procedimiento se determina también mediante la cantidad del material de partida conducido a través de la columna según la invención por unidad de tiempo.

El procedimiento según la invención es especialmente razonable para la separación de sustancias asociadas grasas que se seleccionan del grupo compuesto de triterpenos, tococromanoles, vitaminas, provitaminas, esteroides y otros esteroides. Especialmente pueden nombrarse según esto carotenoides, tocoferoles, tocotrienoles, gossipol, fosfatidilcolinas y glucosinolatos.

Ciertos materiales de partida especialmente adecuados para el procedimiento según la invención se seleccionan del grupo compuesto de aceite de colza, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, ésteres metílicos de aceite, destilados de ácidos grasos de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites y fases de glicerina de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites. Como ésteres metílicos de aceite pueden nombrarse especialmente ésteres de los aceites mencionados anteriormente, por ejemplo ésteres metílicos de aceite de colza. En caso de los destilados de ácidos grasos de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites pueden mencionarse especialmente destilados de ácidos grasos de los aceites anteriores por ejemplo PFAD (*palm oil fatty acid distillate*, destilado de ácido graso de aceite de palma). En caso de las fases de glicerina de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites pueden nombrarse por ejemplo fases de glicerina de la producción de éster metílico de aceite de colza. Los aceites anteriores pueden presentarse siempre en estado refinado, parcialmente refinado o no refinado. También puede estar presente una mezcla de material de partida parcialmente refinado, refinado o no refinado. Del mismo modo, un material de partida que contiene varios de los componentes mencionados anteriores puede contener los componentes individuales (respectivamente independientemente entre sí) en estado refinado, parcialmente refinado o no refinado o una mezcla de los mismos.

El procedimiento según la invención está diseñado de modo que permite conducir al menos 100 kg, preferentemente al menos 500 kg de material de partida cada hora a través de la columna. Si debe separarse de todo el material de partida para un proceso de producción, por ejemplo la producción de biodiesel, una determinada sustancia asociada grasa o varias sustancias asociadas grasas, entonces se encuentra la cantidad de material de partida, que se conduce cada hora a través de una columna, también aún claramente por encima. Alternativamente pueden conectarse sin embargo también varias columnas en paralelo para permitir una producción suficiente.

Se fabrican y se purifican cuerpos sólidos de corindón sintético. En el procedimiento capa a capa se reviste la sustancia base en primer lugar con poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) y después con nanopartículas de impresión molecular a base de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). Puede cubrirse el 25% de la superficie de corindón con nanopartículas. Las nanopartículas de impresión molecular se producen tal como se describe en la bibliografía (D. Vaihinger *et al.*, Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres as Synthetic Affinity Receptors Obtained by Miniemulsion Polymerisation, *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, S. 1965-1973) por medio de polimerización en miniemulsión y a este respecto se imprimen con moléculas de alfa-tocoferol. Una columna de adsorción se rellena con estos cuerpos llenadores. A través de esta columna se conduce aceite de colza de "colza HOLL" ("*High Oleic - Low Linolenic*" alto contenido en ácido oleico y bajo contenido en ácido linolénico) con un contenido en alfa-tocoferol de 286 mg/kg. Pueden separarse durante un periodo de 10 horas 5 μ mol de alfa-tocoferol por cada g de

nanopartícula.

5 La invención no está limitada por la descripción por medio del ejemplo de realización. Más bien comprende la invención cada nueva característica así como cada combinación de características, lo que recoge especialmente cada combinación de características en las reivindicaciones, también cuando esta característica o esta propia combinación no está indicada de manera explícita en las reivindicaciones o el ejemplo de realización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para obtener sustancias asociadas grasas a partir de combustibles, especialmente biocombustibles, así como a partir de aceites y grasas, que se usan para la producción de combustibles de este tipo o se producen durante la producción de combustibles de este tipo (material de partida), con las siguientes etapas:
- 10 - proporcionar una columna, que presenta al menos parcialmente un revestimiento con un material de impresión molecular (MIN) y/o contiene cuerpos llenadores que contienen un material de impresión molecular (MIM) y especialmente presentan un revestimiento con el material de impresión molecular (MIM) o están compuestos de una sustancia de este tipo,
- 15 - conducir el material de partida líquido a través de la columna, de modo que al menos una sustancia asociada grasa se adsorbe al menos parcialmente en el material de impresión molecular (MIM) (fase de adsorción)
- poner en contacto el material de impresión molecular (MIM) con un disolvente líquido, gaseoso o en forma de vapor, de modo que se desadsorbe la al menos una sustancia asociada grasa y se disuelve en el disolvente al menos parcialmente (fase de desadsorción)
- separar el disolvente de la al menos una sustancia asociada grasa.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material de impresión molecular (MIM) es un polímero (MIP), un hidrogel o un material cerámico (MIC).
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cuerpos llenadores revestidos se obtienen mediante revestimiento de cuerpos llenadores que pueden usarse en procedimientos de destilación.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cuerpos llenadores son porosos o presentan un revestimiento de un material poroso.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cuerpos llenadores están compuestos de un material o presentan un revestimiento de un material, en el que está presente el material de impresión molecular (MIM) en una matriz polimérica, pudiéndose obtener este material polimerizando una mezcla del material de impresión molecular (MIM) polimerizado y funcionalizado de manera acabada y el monómero del que se basa la matriz polimérica.
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la matriz polimérica es un hidrogel y/o un lipogel y el material de impresión molecular (MIM) está incorporado en la matriz polimérica de manera reversible o irreversible, no siendo el material de impresión molecular (MIM) ningún hidrogel.
- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la adsorción y la desadsorción se realiza de manera que durante la fase de adsorción se riega la columna con el material de partida líquido y/o durante la fase de desadsorción se riega la columna con el disolvente y se conduce un gas a través de la columna en corriente directa, corriente cruzada o contracorriente.
- 50 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cuerpos llenadores permanecen en la columna antes de la etapa de desadsorción o se retiran de la columna antes de la etapa de desadsorción y se someten los cuerpos llenadores retirados a la separación de material de partida especialmente a un procedimiento de filtración o a un procedimiento de centrifugación.
- 55 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cuerpos llenadores se disponen entre dos membranas que se encuentran dentro o fuera de la columna.
- 60 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el disolvente es un líquido supercrítico.
- 65 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** entre la fase adsorción y la fase de desadsorción se realiza un enjuagado y/o un secado al menos parcialmente de la columna y/o del relleno de la columna.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para separar varias sustancias asociadas grasas se conectan en serie varias columnas que contienen respectivamente distintos MIM.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sustancia asociada grasa se selecciona del grupo compuesto de triterpenos, tococromanos, vitaminas, provitaminas, esteroides y otros esteroides, y especialmente se selecciona del grupo compuesto de carotenoides, tocoferoles, tocotrienoles, gopipol, fosfatidilcolinas y glucosinolatos.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de partida se

selecciona del grupo compuesto de aceite de colza, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, ésteres metílicos de aceite, destilados de ácidos grasos de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites y fases de glicerina de la producción de biodiesel y/o del procesamiento de aceites.

- 5
15. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para aislar sustancias asociadas grasas a partir de combustibles, especialmente biocombustibles, así como a partir de aceites y grasas que se usan para producir combustibles de este tipo.