



No. 11-179615-00000-0000

Fecha: 2011-12-28 08:43:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 51



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO ENRIQUECIMIENTO CON ACIDOS/ESTERES MONOINSATURADOS EN MATERIAS

PRIMAS BASADAS EN ACEITE VEGETAL O GRASA ANIMAL USANDO SALES DE

METAL DISUELTAS EN LIQUIDOS IONICOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C10G 3/00; C10L 1/02;

C11B 3/02; C10M 101/04

71. SOLICITANTE CHEVRON U.S.A. INC.

DOMICILIO SAN RAMON, ESTADO DE CALIFORNIA, E.U.A.

74. APODERADO GERMAN CASTILLO GRAU

22. BOGOTÁ, D.C., _____

PETITORIO

**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Indicación



No. 11-179615-00000-0000

Fecha: 2011-12-28 08:43:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 51

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTES

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención☐ Patente de Modelo de Utilidad☒ Capítulo I☐ Capítulo II

2

SOLICITANTE

Nombre: CHEVRON U.S.A. INC.

Dirección: 6001 Bollinger Canyon Road

Nacionalidad o Domicilio: San Ramon, Estado de California, E.U.A.

Lugar de Constitución: E.U.A.

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

☐ C.C.☐ NIT☐ C.E.☐ Otro

Cúal

Número

3

REPRESENTANTE O
APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37 - 43 Piso 12

Teléfono: 285 7460

Fax: 285 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

☒ C.C.☐ NIT☐ C.E.☐ Otro

Cúal

Número

17.017.671

TF 2.978

de Bogotá

del C.S.J

4

INVENTOR (ES)

(72)

Nombre: Prakhar Prakash; Michael S. Driver; Zunqing He

Dirección: 2633 Pomontory Circle; 555 4th Street #412; 97 Wallace Way

Nacionalidad o Domicilio: San Ramon, San Francisco, San Rafael - Estado de California, E.U.A.

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/038753

Fecha Junio 16, 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/148046 A2

Fecha Diciembre 23, 2010

6

Título (54)

ENRIQUECIMIENTO CON ÁCIDOS/ÉSTERES MONOINSATURADOS EN MATERIAS PRIMAS BASADAS EN ACEITE VEGETAL O GRASA ANIMAL USANDO SALES DE METAL DISUELTAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

7

Clasificación Internacional (51)

C10G 3/00; C10L 1/02; C11B 3/02; C10M 101/04

8

Prioridad

☒ SI ☐ NO

(33)País de Origen

E.U.A.

(32) Fecha

Junio 17, 2009

(31) Número de Solicitud

12/486,463

9

Comprobante de pago No.

175.975

Fecha

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

2

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☒ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☐ PCT
--	--

(21) No. De solicitud	(51) int. Cl: C10G 3/00; C10L 1/02; C11B 3/02; C10M 101/04
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) CHEVRON U.S.A. INC.
(30) Prioridad (31) No. Prioridad 12/486,463 (32) Fecha: Junio 17, 2009	(72) Interventor (es) Prakhar Prakash; Michael S. Driver; Zunqing He
(33) Pais E.U.A.	(74) Apoderado (s) GERMAN CASTILLO GRAU
(54) Título ENRIQUECIMIENTO CON ÁCIDOS/ÉSTERES MONOINSATURADOS EN MATERIAS PRIMAS BASADAS EN ACEITE VEGETAL O GRASA ANIMAL USANDO SALES DE METAL DISUELTAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud Fecha Junio 16, 2010 No. de solicitud PCT PCT/US2010/038753	Fecha Fecha (Diciembre 23, 2010) No. Publicación WO 2010/148046 A2

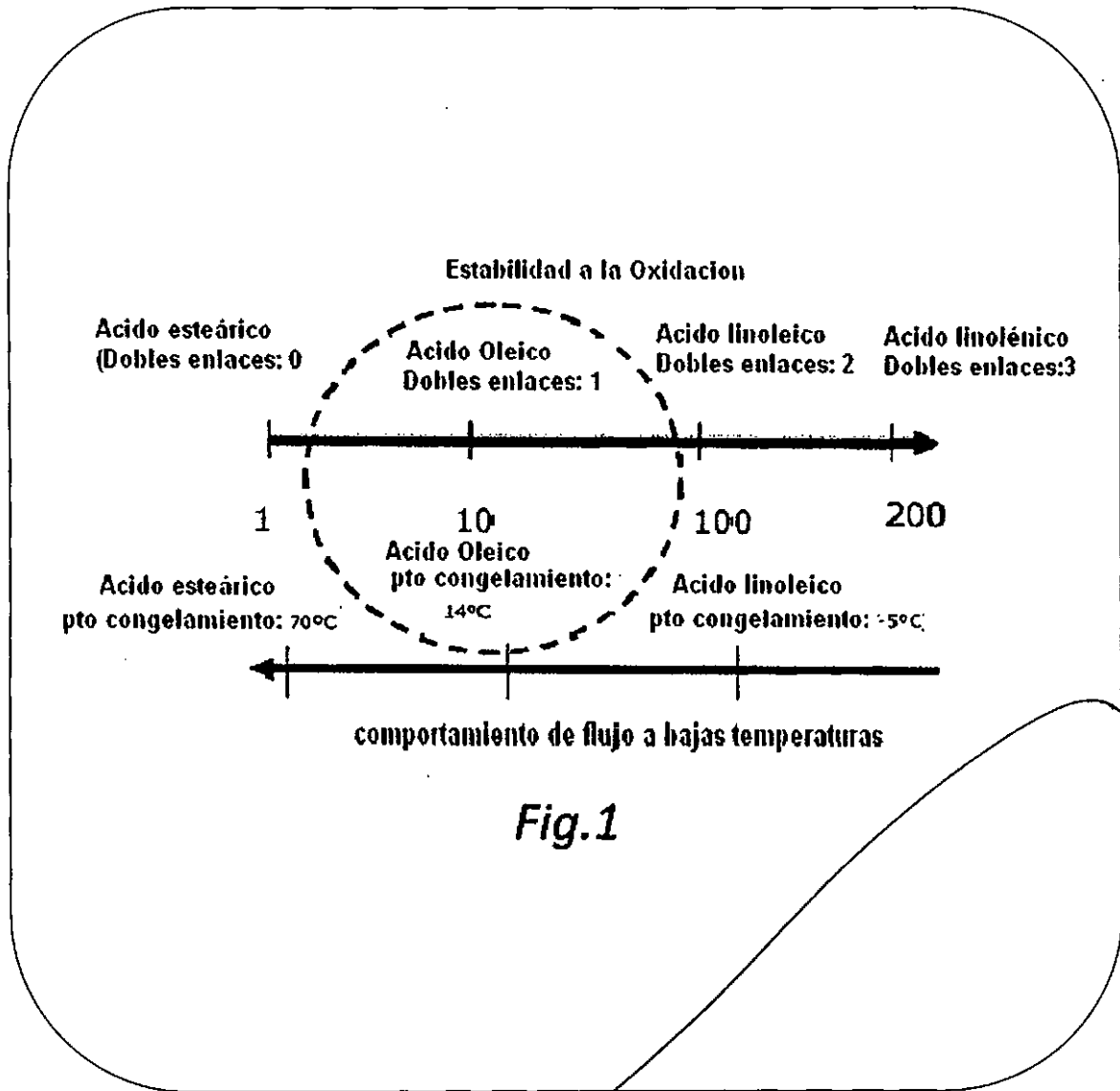
Resumen reivindicación (es):

En algunas modalidades, la presente invención se relaciona con un proceso de enriquecimiento que involucra una separación y/o fraccionamiento y/o enriquecimiento de las moléculas de ácido graso/éster monoinsaturadas a partir de moléculas de ácido graso/éster poliinsaturadas o, correspondientemente, moléculas monoinsaturadas a partir de moléculas saturadas. Tales procesos se basan, al menos parcialmente, en la formación de complejos $\pi(\pi)$ entre los iones metálicos y los enlaces insaturados de las moléculas extraíbles (ácidos grasos/ésteres), en donde un grado de insaturación mayor proporciona una fortaleza de coordinación (enlace) mayor y la correspondiente selectividad en la formación del complejo π asociado con los iones metálicos.

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Copia Auténtica**
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la (IPEA)
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C.

17.017.671 de
Bogotá

TP

2.978
de C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

21

FOR PATENTS AND TRADEMARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) CHEVRON U.S.A. INC.

6001 Bollinger Canyon Road
domiciliado en (2) San Ramon, California 94583
Estados Unidos de América

nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o Adriana
Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone

con oficinas en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12
en Santafé de Bogotá, D.C., Colombia como sus
representantes con poder especial amplio y
suficiente, para recabar de las oficinas y
autoridades Colombianas, administrativas,
judiciales o de policía, en primera o segunda
instancia, la Obtención de Patentes de
Invención, Registro de Marcas, de Diseños
Industriales, de Nombres y Enseñas
Comerciales, lo mismo que traspasos,
extensiones, renovaciones, cambios de nombre
y domicilio, registro de licencias de explotación y
registro de licencias de uso referentes a tales
actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar
ante dichas autoridades todos los pasos
necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes,
formular descripciones, enmiendas, protestas,
declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar
la aplicación de medidas cautelares, aceptar en
nuestro nombre y representación la Cesión de
derechos de invención y de patente de invención
que se nos haga por cualquier persona, abonar
todos los impuestos cuotas y pagos
determinados por la ley, recibir todos los
documentos y valores dando el descargo
respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos,
desistir, y tomar en fin todas las medidas que
creyeren conducentes al resguardo de nuestros
intereses y en caso de presentarse oposiciones
para que intervengan como demandantes o
como demandados, con todas las demás
facultades legales necesarias. Este poder
comprende además las facultades de recibir,
desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar
el presente, recibir notificaciones y nombrar
operarios judiciales y extra-judiciales

Dado en (4)

San Ramon, California U.S.A. Julio 16, 2007

Firma/Signature

H. Uzzell, Assistant Secretary

Corporate Seal to be Affixed

(1) CHEVRON U.S.A. INC.

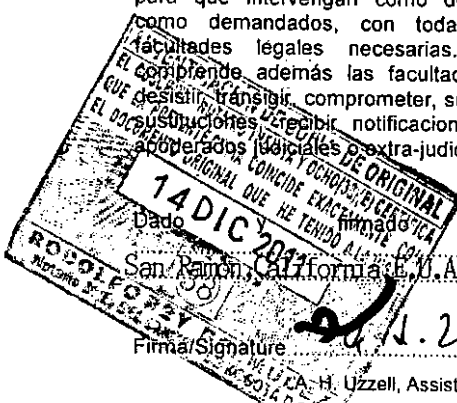
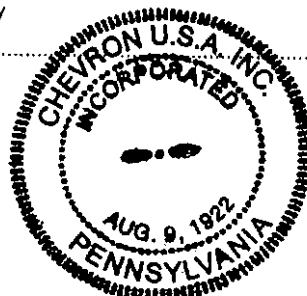
6001 Bollinger Canyon Road
domiciled in (2) San Ramon, California 94583
United States of America

hereby appoint Dr. Germán Castillo Grau and/or
Adriana Castillo-Gibsone and/or Luis Felipe
Castillo-Gibsone

with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in
Bogotá, Colombia as our representatives with
special ample and sufficient power to obtain from
the offices and Colombian authorities,
administrative, judicial and police, in first or in
second instance, Patents of Invention,
registration of Trade or Service Marks, Industrial
Designs, of Commercial Names and Ensigns, es
well as assignments, extensions, renewals,
changes of names and addresses, registration of
licences of exploitation and licences of use
referring to said actions who are empowered to
take before said authorities all of the necessary
steps for the purposes indicated, to file
applications, to formulate descriptions,
corrections, protests, declarations, appeals and
claims, apply for precautionary measures, to
accept on our behalf and representation the
assignment of rights on invention and titles of
invention that may be done to us by any person,
to pay all taxes, quotas and payments
prescribed by law, to receive all the documents
and proceeds giving the respective acquittance
or receipt, to fulfill any other requisites to desist
and take in fact any other measures that may be
deemed conducive to the safeguard of our
interests, and in case oppositions are presented
to intervene as plaintiff or defendat, with all
necessary legal faculties. This power includes
the faculties to receive, desist, compromise,
transact, substitute it in all or in part, to revoke
substitutions, to receive notifications and to
appoint judicial or extra-judicial attorneys.

Given and signed in (4)

San Ramon, California U.S.A. July 16, 2007
Limited to: U.S.S.N. 29/250,707 and 29/250,708



5

NOTARY STATEMENT

State of California

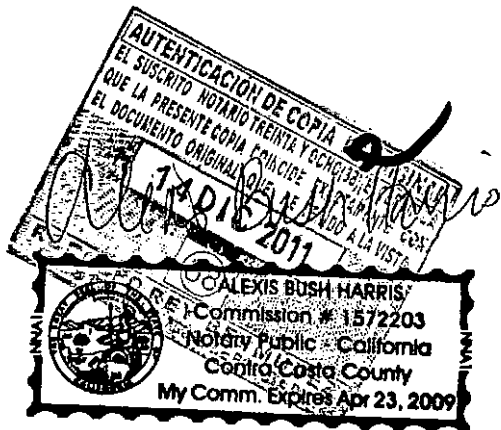
County of Contra Costa

On July 17 2007, before me, **ALEXIS BUSH HARRIS**, Notary Public for the State of California, personally appeared, **A. H. UZZELL**, personally known to me (or proved to me on the basis of satisfactory evidence) to be the person whose name is subscribed to the within instrument and acknowledged to me that he executed the same in his authorized capacity, and that by his signature on the instrument the person, or the entity upon behalf of which the person acted, executed the instrument.

WITNESS my hand and official seal.

Notary's Signature

(Seal)



STATE

CERTIFICATE OF NATIONALITY

I do hereby certify that **CHEVRON U.S.A. INC.** of 6001 Bollinger Canyon Road, San Ramon, California 94583, United States of America, is a company duly organized under the laws of the State of Delaware, United States of America, and that A. H. UZZELL, Assistant Secretary, is the lawful representative of the said company and is authorized to execute legal documents on behalf of the company.

CHEVRON U.S.A. INC.

A. H. Uzzell
NAME: A. H. UZZELL
TITLE: Assistant Secretary

State of California

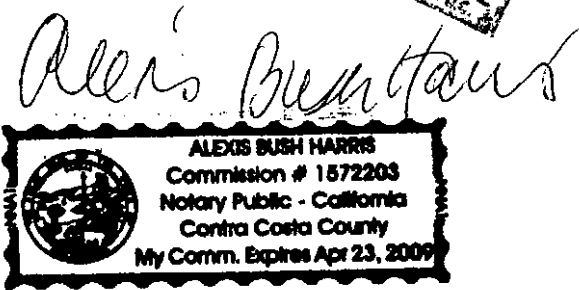
County of Contra Costa

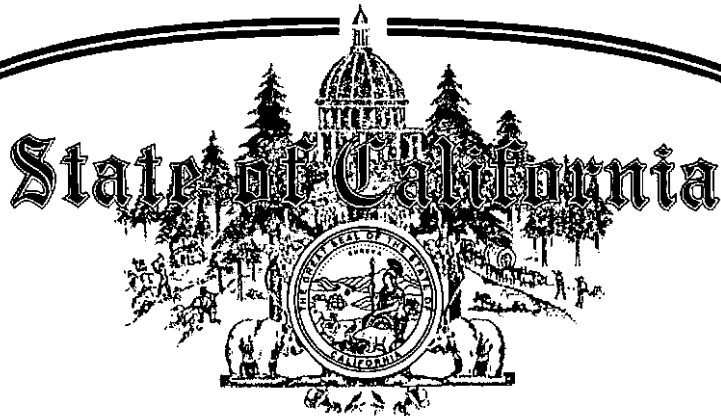
On July 17, 2007, before me, ALEXIS BUSH HARRIS, Notary Public, personally appeared A. H. UZZELL, personally known to me (or proved to me on the basis of satisfactory evidence) to be the person whose name is subscribed to the within instrument, and acknowledged to me that he executed the same in his authorized capacity, and that by his signature on the instrument the person, or the entity upon behalf of which the person acted, executed the instrument.

WITNESS my hand and official seal

Notary's Signature

(Seal)





SECRETARY OF STATE

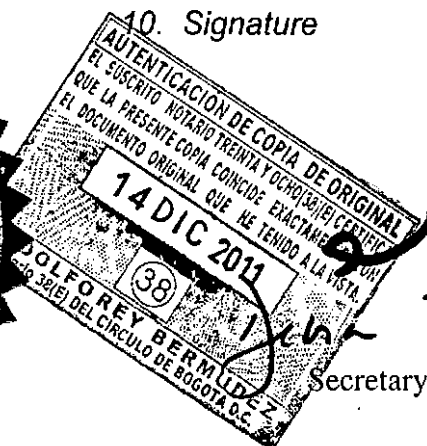
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by Alexis Bush Harris
3. acting in the capacity of Notary Public, State of California
4. bears the seal/stamp of Alexis Bush Harris, Notary Public,
State of California

CERTIFIED

5. At Sacramento, California
6. the 6th day of August 2007
7. by Deputy Secretary of State, State of California
8. No. 424294
9. Seal/Stamp:



John Bowen
Secretary of State

BY *Karen L. Cister*

State of California

SECRETARY OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

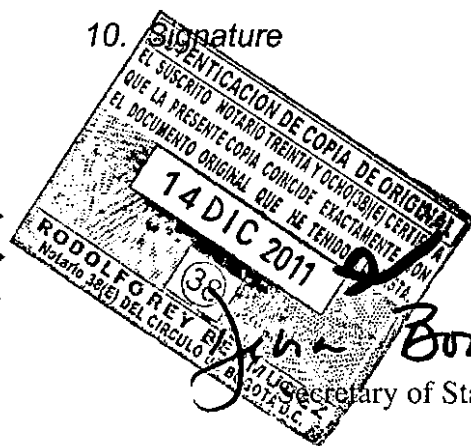
1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by Alexis Bush Harris
3. acting in the capacity of Notary Public, State of California
4. bears the seal/stamp of Alexis Bush Harris, Notary Public,
State of California

CERTIFIED

5. At Sacramento, California
6. the 6th day of August 2007
7. by Deputy Secretary of State, State of California
8. No. 424286
9. Seal/Stamp:



10. Signature



Karen L. Custer

9

ENRIQUECIMIENTO CON ÁCIDOS/ÉSTERES MONOINSATURADOS EN MATERIAS
PRIMAS BASADAS EN ACEITE VEGETAL O GRASA ANIMAL USANDO SALES DE
METAL DISUELTAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona generalmente con biocombustibles y biolubricantes basados en ésteres, y más específicamente con los métodos para manipular el nivel de insaturación de las moléculas del éster graso contenidas en estos.

10 ANTECEDENTES

Los lubricantes convencionales incluyen ésteres basados en petróleo y se conoce que contaminan la tierra y el agua a través de las pérdidas de fluidos en los sistemas de lubricación. Ellos se usan ampliamente en la industria automotriz y en una variedad de otras aplicaciones industriales. En 2002, el mercado global de lubricantes para Europa Occidental fue 5,020,000 toneladas por año; y para los Estados Unidos este fue de 8,250,000 toneladas por año. Ver L. R. Rudnick y S. Z. Erhan, "Natural Oil as Lubricants," en *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*, CRC – Taylor y Francis, Nueva York, Capítulo 21 (pp. 353-360), 2006.

Actualmente, el esfuerzo por "reverdecer" la tecnología y los productos de carbono neutrales ha llevado a una demanda creciente por biolubricantes tales como los bioésteres derivados de los aceites vegetales y/o las grasas animales, siendo la proporción de crecimiento anual de estos biolubricantes superior al 10%. El mercado de los biolubricantes en 2000 fue de 50,000 toneladas por año en Europa Occidental y 25,000 toneladas por año en los Estados Unidos (Whitby, "Market Share of bio-lubricants in Europe and the USA," *Lipid Technology*, vol. 16, pp. 333-337, 2000). Si la calidad de los biolubricantes se mejora, este mejoramiento acelerará su demanda más allá del sector de "pérdida total de lubricantes" tradicional. Simultáneamente, con las fluctuaciones dramáticas en los precios del petróleo crudo, ha habido un incremento del enfoque sobre las fuentes alternativas de energía. La producción anual de biodiesel (basado principalmente en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME)) en los Estados Unidos para 2001 se estimó en unos 57-76 millones de litros, con una producción europea de más de 10 veces esta cantidad. Se predice que, en los Estados Unidos solamente, la producción alcanzará 1.3 mil millones litros anualmente para el 2011 (Haas, "Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, pp. 1087-1096, 2005). Por esto, hay un

19
incremento constante del nivel de interés en el creciente mercado de biolubricantes y biodiesel, y este interés probablemente se mantendrá para el futuro previsible.

1. Precursores de biomasa

Típicamente, un material precursor (es decir, materia prima) para biolubricantes y biodiesel (un biocombustible representativo) es un material que contiene triglicéridos como el aceite vegetal y/o la grasa animal (sebo). Una preocupación fundamental con el uso de estas materias primas es generalmente su pobre estabilidad a la oxidación. En el caso de biolubricantes, la oxidación causa polimerización y degradación. La polimerización aumenta el peso molecular de los bioésteres que conlleva a una viscosidad incrementada, gelificación, y una pérdida general de la funcionalidad lubricante. La degradación conlleva a productos de degradación (ruptura) que son volátiles, corrosivos, y los cuales pueden disminuir la estructura y propiedades de los lubricantes. Ver, por ejemplo, Wagner y otros, "Lubricant base fluids based on renewable raw materials: Their catalytic manufacture and modification," Applied Catalysis A, vol. 221, pp. 429-442, 2001.

El biodiesel (un biocombustible primario) preparado a partir del aceite vegetal puede deteriorarse debido a la polimerización oxidativa, la cual puede llevar a la formación de productos insolubles que pueden causar problemas dentro del sistema automotriz de combustible especialmente las bombas de inyección. La facilidad de oxidación depende generalmente de la composición del ácido graso del aceite vegetal (ver Falk y otros, "The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative stability," vol. 106, pp. 837-843, 2004). Las cadenas acílicas grasas insaturadas reaccionan con oxígeno molecular para formar radicales libres que conllevan a la polimerización y fragmentación. La proporción de la oxidación depende del grado de insaturación de la cadena acílica grasa. Si la proporción de oxidación se normaliza a 1 para un ácido graso saturado como el ácido esteárico, es casi 10 para el ácido oleico (un solo doble enlace), 100 para el ácido linoleico (2 dobles enlaces), y 200 para el ácido linolénico (3 dobles enlaces). Esta inestabilidad se atribuye a la presencia de grupos metilénicos alílicos entre los dobles enlaces. Además, bajo condiciones térmicas, los dobles enlaces en los ácidos grasos poliinsaturados se isomerizan para formar ácidos conjugados los cuales son más susceptibles a la polimerización. Ver, por ejemplo, Kodali, "High performance ester lubricants from natural oils," Industrial Lubrication & Tribology, vol. 54(4), pp. 165-170, 2002.

Otra preocupación con el uso de aceites vegetales como material precursor para los biolubricantes y los biocombustibles es el potencial para un comportamiento de flujo pobre a baja temperatura para los biolubricantes y biodiesel resultantes derivados de este (ver Wagner, *vide supra*). Los ácidos grasos saturados generalmente tienen un punto

de fluidez alto, lo que implica que ellos (y cualquier éster derivado de estos) puede no ser conveniente para las aplicaciones a temperaturas bajas porque pueden congelarse y/o por otra parte no pueden fluir suficientemente. Los ácidos grasos insaturados tienen puntos de fluidez más bajos ya que tienen un retículo cristalino desorganizado debido a la presencia de uno o más dobles enlaces. Para ilustrar más este aspecto, el ácido esteárico (un ácido graso totalmente saturado) solidifica a 70°C, el ácido oleico (un ácido graso monoinsaturado con un solo doble enlace en su cadena grasa) solidifica a 14°C, y el ácido linoleico (un ácido graso poliinsaturado con dos dobles enlaces en su cadena grasa) solidifica a -5°C.

Las dos preocupaciones mencionadas anteriormente (la estabilidad a la oxidación y las propiedades de flujo a bajas temperaturas) están en serio conflicto, dado que ellas conllevan a situaciones donde las mejores propiedades de resistencia a la oxidación para estas aplicaciones (biolubricantes y biodiesel) requieren el uso de aceite vegetal rico en ácidos grasos saturados, pero el mejor comportamiento de flujo exige el uso de ácidos grasos insaturados. Para solucionar este conflicto, a menudo debe encontrarse un equilibrio donde la composición del biolubricante o biodiesel se optimiza para una aplicación particular en términos de proporción de la composición de las moléculas insaturadas a saturadas. Para una representación grafica de estos parámetros contradictorios de optimización, ver FIG. 1.

La composición y distribución de los ácidos grasos varía ampliamente entre los diferentes aceites vegetales (después de la hidrólisis). Con relación a la Tabla 1 (FIG. 2), en un extremo del espectro está un aceite vegetal con un alto porcentaje de ácidos grasos saturados (aceite de palma), y en el otro extremo un aceite vegetal con un alto porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados (aceite de colza). Idealmente, una materia prima rica en ácido oleico conllevará a ésteres de mejor calidad y por consiguiente biolubricantes o biodiesel de mejor calidad. Como la selección de la materia prima se basa frecuentemente en su precio y disponibilidad, el enriquecimiento con ácido oleico puede tener resultados beneficiosos y puede producir bioésteres con alto contenido oleico independientemente del carácter inicial de la materia prima que contiene los triglicéridos. Tal enriquecimiento permite una adaptación de las propiedades para producir un biolubricante/biocombustible bien definido a partir de cualquiera de un número de materias primas diferentes de carácter diferente.

2. Generación de lípidos libres

Las estrategias existentes para tales separaciones mencionadas anteriormente requieren, en primer lugar, la conversión de los triglicéridos en lípidos libres. Dependiendo del enfoque tomado, los lípidos libres resultantes están en forma de ácidos

grasos o ésteres grasos. Con referencia a la FIG. 3, el Enfoque 1 ilustra la transesterificación de los triglicéridos con metanol para producir múltiples especies de éster metílico y glicerol (glicerina). Aún con referencia a la FIG. 3, donde las múltiples especies de éster metílico comprenden oleato de metilo (1), linoleato de metilo (2), y estearato de metilo (0), tales especies tienen un número (n) de dobles enlaces carbono-carbono ($-C=C-$) en sus cadenas grasas (alifáticas) tal como se muestra entre paréntesis. Tales especies de éster metílico pueden separarse a partir del glicerol y pueden tratarse para producir productos que están sustancialmente enriquecidos en cada uno de los ésteres grasos individuales.

Con referencia nuevamente a la FIG. 3, como una alternativa al enfoque de la transesterificación descrita anteriormente para la generación de lípidos libres, el Enfoque 2 ilustra la hidrólisis de los triglicéridos para obtener glicerol y los ácidos grasos libres. De manera similar a la separación de los ésteres grasos por el grado de saturación, los ácidos grasos pueden también ser análogamente separados y subsecuentemente esterificados.

3. Separación de ácidos grasos /ésteres

Algunos factores/elementos de procesamiento importantes, desde el punto de vista de la preparación de biolubricantes de buena calidad, incluyen, pero no se limitan a, un enfoque para separar el ácido oleico (monoinsaturado) del ácido linoleico (poliinsaturado), un enfoque para separar ácido esteárico y otros ácidos grasos saturados de los insaturados, un enfoque para separar el oleato de metilo (monoinsaturado) del linoleato de metilo (poliinsaturado), y un enfoque para separar el estearato de metilo y otros ésteres de ácidos grasos saturados de los ésteres insaturados.

Frecuentemente, las técnicas para separar los ácidos grasos también son aplicables para los ésteres correspondientes. Esto implica que los dos enfoques discutidos anteriormente pueden ser considerados para el desarrollo de biolubricantes. Segundo, la separación de las moléculas saturadas de las moléculas insaturadas es relativamente fácil debido a las diferencias significativas en sus puntos de congelación (solidificación). La etapa más compleja es separar el ácido linoleico del ácido oleico (o los ésteres correspondientes). En la sección siguiente se reporta el trabajo previo sobre las separaciones de ácidos grasos, con énfasis en la separación del ácido linoleico (poliinsaturado) del ácido oleico (monoinsaturado).

4. Tecnologías actuales de separación

La destilación, como técnica, se reporta para la separación de ésteres metílicos de ácidos grasos derivados del aceite vegetal. Ambas, la destilación fraccionada y la destilación molecular se aplican para la separación de ácidos grasos. Weitkamp

reporta la separación de ésteres metílicos de los ésteres grasos derivados del aceite de semilla de algodón a través de una aplicación de destilación amplificada llevada a cabo a 2 mm Hg (Torr) de presión. Las fracciones se obtuvieron cerca de 120°C y 160°C. Esta técnica podría separar ésteres saturados de ésteres insaturados, pero no se obtuvo
5 ninguna separación de los ésteres de ácidos grasos insaturados por grado de insaturación. Ver Weitkamp, "The Amplified Distillation of Methyl Esters of Fatty Acids," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 24, pp. 236-238, 1947. En la literatura se reportan muchos trabajos sobre esta técnica para el análisis de grasas y aceites particularmente en la primera mitad del siglo veinte. La destilación molecular es otra técnica propuesta para
10 reducir la distancia entre el calentador y el condensador en un aparato de destilación convencional. Esta se lleva a cabo a presiones muy bajas (0.01 a 0.001 mm Hg). Lambou y Dollear fueron capaces de preparar el ácido linoleico de alta pureza mediante destilación molecular (Lambou y otros, "Modified Thiocyanogen Reagent and Method," Oil & Soap, vol. 22, pp. 226-232, 1945). El proceso de separación a través de la destilación, sin
15 embargo, es un proceso energéticamente intensivo.

La cristalización a bajas temperaturas es un proceso extensamente aplicado que se desarrolló como una alternativa más eficiente al proceso de destilación moderadamente eficiente y se desarrolló en los años de 1930 para la separación de mezclas de ácidos y ésteres derivados de grasas naturales. Un análisis de las
20 propiedades de los ácidos grasos y sus ésteres análogos indica que los puntos de fusión de esteárico/oleico/linoleico están ampliamente separados y pueden ser considerados por consiguiente para la cristalización a bajas temperaturas. Bertran describió un método para separar una mezcla de ácido oleico y linoleico cristalizando tres veces a partir de una solución de acetona (1:1) a -10°C y a -15°C y por separación del ácido sólido cristalino a -
25 20°C (Bertran, "The preparation of pure oleic acid," Rucueil des Travaux Chimiques des Pays - Bas et de la Belgique, vol. 46, pp. 397-401, 1927). El producto era un ácido oleico muy puro. La cristalización a bajas temperaturas se intentó con éxito para separar ácidos saturados de aquellos insaturados. Hartsuch hizo una comparación de los métodos de separación mediante sal de plomo-alcohol, sal de bario-alcohol-benceno, y la cristalización
30 a bajas temperaturas para la separación de ácido oleico a partir de una mezcla de ácidos saturados e insaturados y concluyó que la eficiencia del proceso de cristalización a bajas temperaturas fue la mayor (Hartsuch, "A Study of the Methods of Separation of Oleic Acid from Saturated Acids and Linoleic Acid with Observations on the Preparation of Oleic Acid," J. Am. Chem. Soc., vol. 61(5), pp. 1142-1144, 1939). Wheeler y Riemenschneider
35 también usaron la cristalización a bajas temperaturas para la separación de ésteres metílicos de ácidos grasos (ver Riemenschneider y otros, "Methods of Analysis of Mixtures

of Oleic, Linoleic and Saturated Esters and Their Application to Highly Purified Methyl Oleate and Methyl Linoleate," Oil & Soap, vol. 16, pp. 219-221, 1939).

Las técnicas de adsorción pueden encontrar una aplicación significativa en la separación de los ácidos grasos insaturados y poliinsaturados (así como su ésteres metílicos) basada en sus grados de insaturación. UOP patentó un proceso para separar ésteres de ácidos grasos mediante la adsorción selectiva usando un adsorbente zeolítico X o Y con un sitio catiónico intercambiable con iones metálicos del Grupo 1A (patente de Estados Unidos No. 4,049,688). Este proceso usa altas temperaturas y presiones (por ejemplo, 125°C y 50 psig). Otro proceso UOP para la separación del ácido oleico de ácido linoleico usando un tamiz molecular que comprende silicalita se describe en la patente de Estados Unidos No. 4,529,551.

Los métodos de solubilidad por formación de sales se basan principalmente en la propensión de los ácidos grasos saturados e insaturados para formar sales con iones metálicos, la solubilidad de tales sales en agua y solventes orgánicos varía con la naturaleza del ion metálico y la longitud de la cadena, el grado de insaturación, y otras características del componente ácido graso. El método no es fácilmente cuantificable, y se utiliza primariamente para remover generalmente los ácidos grasos saturados de los insaturados. El método más común basado en la solubilidad de la sal es el método de sal de plomo-alcohol que se basa en la solubilidad diferencial de sales de plomo o jabones de ácidos grasos en éter dietílico o etanol. El proceso es muy inespecífico, y se aplica principalmente para la remoción de los ácidos grasos saturados (para los cuales están disponibles otras opciones alternativas). Por otra parte, por razones medioambientales y toxicológicas, el uso de sales de plomo es muy indeseable – especialmente cuando el producto final es un biolubricante o un biodiesel.

La separación de fases es otra técnica empleada para concentrar/enriquecer el contenido de un tipo particular de ácido graso en una fase. Los coeficientes de partición de los ácidos grasos en diferentes sistemas solventes se reportan en la literatura (ver, por ejemplo, Mehta y otros, "Preparation and Properties of Activated Urea," Grasas Aceites (Sevilla, España), vol. 10, pp. 27-29, 1959). Por ejemplo, en una mezcla de heptano (4 volúmenes) y acetonitrilo-metanol-ácido acético (1 volumen x c/u), el ácido oleico se particiona 1.9 veces en la fase heptano mientras el ácido linoleico se particiona sólo 0.9 veces. Esta técnica puede usarse, por tanto, para concentrar el ácido oleico en n-heptano. La preocupación fundamental es el uso de algunos solventes que se consideran particularmente útiles para este proceso (por ejemplo, acetonitrilo). Igualmente, los ésteres metílicos de ácido oleico y ácido linoleico pueden separarse usando pentano-hexano/acetonitrilo. Algunos solventes como el acetonitrilo y la formamida son muy

tóxicos. Una solución 80% de etanol puede ser considerada como un sustituto para el acetonitrilo.

La hidrogenación parcial de ácidos grasos es otro enfoque para enriquecer el aceite vegetal o sus derivados con ácido oleico monoinsaturado. El proceso requiere, típicamente, pasar gas hidrógeno bajo una presión de 30-40 psi y un catalizador basado en un metal noble a través de un aceite que contiene una mezcla de ácidos grasos e hidrogenar parcialmente las moléculas de ácidos grasos poliinsaturados para producir un aceite rico en el ácido graso monoinsaturado. La hidrogenación catalítica para producir los ácidos grasos monoinsaturados se reporta por Behr y otros en la patente de Estados Unidos No. 5,354,877, donde los ácidos grasos poliinsaturados se hidrogenan a 0-150°C y 800-1500 hectopascales (el hPa) en presencia de un catalizador. El contenido oleico reportado en el producto fue superior a 90%.

La formación del complejo con urea requiere la disolución de una cantidad conocida de ácidos grasos derivados del aceite (por ejemplo, a partir de la hidrólisis) en una solución hirviendo con una cantidad proporcionada de urea en metanol. Los cristales de los complejos de urea se forman inmediatamente que el recipiente se elimina del baño de vapor que se usa para calentarlo. La mezcla se enfría hasta 0°C durante la noche y se filtra posteriormente para obtener el complejo de urea. El complejo de urea se hierve en un gran volumen de agua para disolver la urea y obtener una mezcla de urea enriquecida con ácido oleico. El proceso también puede usarse para los ésteres metílicos. D. Swern y W.E. Parker fueron capaces de enriquecer una mezcla de ácidos grasos con ácido oleico de 45% a 78% usando este método. Ver la patente de Estados Unidos No. 2,838,480.

La adsorción por formación del complejo $\pi(\pi)$ se ha reportado como una alternativa prometedora a la destilación criogénica para separar olefinas de las parafinas. Los iones de Ag^+ y de Cu^+ dispersos en resinas, zeolitas, sílice, y arcillas interlaminares pilareadas se usan para llevar a cabo estas separaciones. También se reporta una separación de olefinas a partir de parafinas usando líquidos iónicos que contienen sales de plata (patente de Estados Unidos No. 6,623,659). La adsorción selectiva se usa en las columnas de cromatografía para separar los ésteres metílicos de ácidos grasos de ácido oleico a partir del ácido linoleico. Ver Dobson y otros, "Silver Ion Chromatography of lipids and Fatty Acids," J. Chromatography B, vol. 671, pp. 197-222, 1995; Emken y otros, "Separation of Saturated, Unsaturated, and Acetylenic Fatty Acid Isomers by Silver Resin Chromatography," J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 55, pp. 561-563, 1978.

Algunas de las ventajas y desventajas de las técnicas descritas anteriormente se resumen en la Tabla 2 (FIG. 4). Particularmente, en vista de las limitaciones de estas técnicas descritas anteriormente, un método más fácil y/o más adaptable de separación de

ácido graso/éster por el grado de insaturación sería sumamente útil particularmente en una extensión tal que pudiera integrarse con los procesos y sub-procesos existentes para la producción de biocombustibles y biolubricantes.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un esfuerzo para superar o, de otra manera, solucionar al menos algunas de las limitaciones de los procesos de separación existentes enumerados en la Tabla 2 (FIG. 4), en algunas modalidades la presente invención se dirige a uno o más procesos (métodos) de enriquecimiento que involucran una separación o fraccionamiento de las moléculas de ácido graso monoinsaturado/éster (lípidos) de las moléculas del ácido graso poliinsaturado/éster y/o, correspondientemente, moléculas monoinsaturadas de las moléculas saturadas, en donde tales procesos se basan principalmente en la formación del complejo- π (π) entre los iones metálicos (por ejemplo, plata (I) (Ag(I) o Ag^+) u otros iones metálicos π acomplejantes) y enlaces insaturados de las moléculas extraíbles (ácido graso /éster), en donde un grado de insaturación mayor proporciona una fortaleza de enlace mayor y la correspondiente selectividad en la formación de complejo- π . En donde las especies de éster graso encuentran tal uso, la presente invención proporciona un método para adaptar convenientemente las composiciones de ésteres grasos para el uso como biolubricantes/biocombustibles y las mezclas de estos.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a uno o más métodos para tratar una mezcla lipídica inicial (por ejemplo, una mezcla de ácidos grasos y/o ésteres), en donde dicha mezcla lipídica inicial comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene un número de insaturación promedio correspondiente (número de dobles enlaces carbono-carbono por molécula promedio entre todos los lípidos en la mezcla sobre la base de lípido libre), y en donde dicho(s) método(s) comprende(n) las etapas de: (1) preparar una solución de sal de plata (I) (Ag(I) o Ag^+) en un líquido iónico para formar una solución de sal de Ag(I) (extractante); (2) combinar la solución de sal de Ag(I) con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de sal de Ag(I) proporciona la primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria; (3) inducir los lípidos en la mezcla de extracción para particionarse entre las dos fases primarias, en donde una porción de los lípidos contenida en estas gravita hacia la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída (extracto) que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que

se obtiene una segunda fase extraída (refinado) que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos; (4) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y (5) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para producir un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a uno o más métodos para procesar los lípidos, dicho(s) método(s) comprende(n) las etapas de: (1) tratar el material precursor que contiene lípidos para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente de lípidos libres, en donde dicha mezcla lipídica inicial comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene un número de insaturación promedio correspondiente; (2) preparar una solución de sal de Ag(I) en un líquido iónico para formar una solución de sal de Ag(I) (extractante); (3) combinar la solución de sal de Ag(I) con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de sal de Ag(I) proporciona la primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria; (4) inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde algunos lípidos gravitan a la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída (extracto) que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída (refinado) que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos; (5) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y (6) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados.

Los métodos de enriquecimiento de la presente invención no se limitan solamente al uso de sales de Ag. De acuerdo con algunas modalidades, la presente invención se dirige a uno o más métodos para la manipulación (por ejemplo, fraccionamiento, separación, enriquecimiento, etc.) de lípidos, en donde dicha manipulación se basa fundamentalmente en las diferencias en el número de insaturación, dicho método(s) comprende las etapas de: (1) tratar un material precursor que contiene lípidos para obtener una mezcla precursora inicial de lípidos que contiene mayoritariamente lípidos libres, en donde dicha mezcla precursora inicial de lípidos comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene

un número de insaturación promedio correspondiente; (2) someter la mezcla precursora inicial de lípidos a una cristalización fraccionada para obtener una mezcla inicial de lípidos que comprende mayoritariamente lípidos libres que tienen un número promedio de insaturación que es mayor que el de la mezcla precursora inicial de lípidos; (3) preparar una solución de una sal de un metal π -acomplejante en un líquido iónico para formar una solución de la sal del metal (extractante); (4) combinar la solución de la sal del metal con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de la sal del metal comprende la primera fase primaria y el primer solvente orgánico comprende la segunda fase primaria; (5) inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde algunos lípidos gravitan a la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída (extracto) que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída (refinado) que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos; (6) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para producir una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y (7) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados.

Lo anterior destaca ampliamente las particularidades de la presente invención para que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. Se describirán particularidades adicionales y ventajas de la invención las cuales conforman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para una comprensión más completa de la presente invención, y las ventajas de esta, se hace referencia ahora a las descripciones siguientes tomadas en conjunto con los dibujos acompañantes en los cuales:

La FIG. 1 es una ilustración gráfica que describe la influencia del grado de insaturación sobre la estabilidad a la oxidación y el comportamiento de flujo a baja temperatura para una variedad de ácidos grasos;

La FIG. 2 (Tabla 1) ilustra, en forma tabular, la distribución de varios ácidos grasos en varios tipos de aceites vegetales (los valores están en %), en donde los valores se basan en los lípidos libres hidrolizados, y en donde cada ácido graso se identifica por

un valor de CX:Y en el cual X es igual al número de carbonos en el ácido graso, y Y es igual al número de enlaces carbono-carbono en la cadena alifática (grasa);

La FIG. 3 describe dos enfoques diferentes para la producción de lípidos libres (ácidos grasos y ésteres grasos), así como un esquema de separación general mostrado para producir bioésteres con alto contenido oleico a partir de lípidos libres producidos mediante el enfoque 1 y el enfoque 2;

La FIG. 4 (Tabla 2) resume, en forma tabular, las ventajas y limitaciones de las tecnologías de separación existentes;

La FIG. 5 ilustra, como diagrama de flujo del proceso, los métodos para el procesamiento de las mezclas que contienen lípidos en base a sus niveles de insaturación, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención;

La FIG. 6 ilustra un procedimiento de preparación de suministros (pre-proceso) para el enriquecimiento oleico, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención;

La FIG. 7 es un diagrama de flujo del proceso que ilustra el proceso de enriquecimiento de ácido oleico, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención;

La FIG. 8 (Tabla 3) describe la extracción selectiva de ácido linoleico en el líquido iónico cargado con plata, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención y como se ilustra en el Ejemplo 2;

La FIG. 9 (Ecuación 1) describe el factor de separación (α) para caracterizar la extensión de la separación de ácido linoleico del ácido oleico durante la etapa de extracción, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención y como se describe en el Ejemplo 2;

La FIG. 10 describe el enriquecimiento del ácido oleico en el suministro después del tratamiento con líquido iónico cargado con plata, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención y como se describe en el Ejemplo 2; y

La FIG. 11 (Tabla 4) ilustra, en formato tabular, la afinidad extractiva selectiva del ácido linoleico en líquidos iónicos cargados con plata, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención y como se describe en el Ejemplo 2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

1. INTRODUCCION

Las modalidades de la presente invención se dirigen, al menos en algunos casos, a uno o más procesos (métodos) de enriquecimiento que involucran la separación o el fraccionamiento de las moléculas de ácido graso/éster monoinsaturadas de las moléculas de ácido graso/éster poliinsaturadas y/o, correspondientemente, moléculas monoinsaturadas de las moléculas saturadas, en donde tales procesos se cree que se basan mayormente en la formación del complejo $\pi(\pi)$ entre los iones de plata (Ag) (y otros iones metálicos π -acomplejantes) y los enlaces insaturados de las moléculas extraídas (ácido graso/éster) (*vide infra*), en donde un grado de insaturación mayor proporciona una fuerza de enlace mayor y la correspondiente selectividad en la formación del complejo π .

Las modalidades de la presente invención proporcionan un método para adaptar convenientemente las composiciones de ésteres grasos para su uso como biolubricantes/biocombustibles y las mezclas de estos.

2. Definiciones

Ciertos términos y frases se definen a lo largo de esta descripción tal como se usan primero, mientras ciertos otros términos que se usan en esta descripción se definen más abajo:

El término "lípidos," como se usa aquí, se refiere colectivamente a los componentes de los aceites vegetales y grasas animales, en donde tales componentes incluyen triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos (ácidos carboxílicos), y ésteres grasos. Los ácidos grasos y los ésteres grasos pueden referirse como "lípidos libres."

El término "líquido iónico," como se usa aquí, se refiere a un líquido que comprende exclusivamente (o casi exclusivamente) de iones. Los líquidos iónicos referidos aquí son típicamente líquidos a temperatura ambiente (por ejemplo, 25°C), pero las variaciones a partir de este (por ejemplo, puntos de fusión hasta 100°C o superiores) se consideran dentro del alcance de la presente invención (*vide infra*).

El término "numero de insaturación," como se define aquí, se refiere al número de enlaces dobles carbono-carbono ($-C=C-$) en la cadena alifática (grasa) de un lípido sobre la base de lípido libre. Por ejemplo, el ácido oleico, un lípido libre monoinsaturado que tiene la fórmula química $C_{18}H_{34}O_2$, tiene un número de insaturación de 1. El ácido linoleico, un lípido libre poliinsaturado que tiene la fórmula química $C_{18}H_{32}O_2$, tiene un número de insaturación de 2. El ácido esteárico es un lípido libre saturado que tiene la fórmula química $C_{18}H_{36}O_2$, tiene un número de insaturación de 0. Un triglicérido que tiene una cadena linoleica, una cadena oleica, y una cadena esteárica, se trataría como tres lípidos libres que colectivamente tienen un número de insaturación

promedio de 1. De manera análoga, una mezcla de lípidos puede verse como que tiene un número de insaturación promedio que es un promedio de todos los lípidos presentes en la mezcla sobre la base de lípido libre. El Ejemplo 3 (Sección 5) ilustra cómo puede determinarse un número de insaturación promedio para las mezclas de lípidos (por ejemplo, aceites de canola y palma).

El término "extractante," como se usa aquí, se refiere a la mezcla de solvente que extrae activamente las especies objeto, es decir, una solución de una sal de un metal π -acomplejante (extractante) que acompleja preferentemente los lípidos libre insaturados (especies objeto) sobre los lípidos libre saturados.

El término "extracto," como se usa aquí, se refiere al extractante + las especies objeto, es decir, la solución de una sal del metal π -acomplejante después de que ha extraído y/o preferentemente acomplejado la mayoría de las especies de lípidos libres insaturados. Generalmente, el extracto tiene un componente lípido libre con un número de insaturación promedio que es mayor que el de la mezcla lipídica inicial a partir de la cual se derivó parcialmente.

El término "refinado," como se usa aquí, se refiere una fase/mezcla que contiene lípidos que resulta de la acción del extractante sobre la mezcla lipídica inicial. Esta fase/mezcla resultante que contiene lípidos generalmente tiene un componente de lípidos libres con un número de insaturación promedio que es menor que el de la mezcla lipídica inicial a partir de la cual se derivó parcialmente.

Los términos "lubricante convencional" y "combustible convencional," como se usan aquí, se refieren a los lubricantes y combustibles derivados del petróleo y/o gas de síntesis, este último involucra la química de Fischer-Tropsch (Fleisch y otros, "2002 — Emergence of the Gas-to-Liquids Industry: a Review of Global GTL Developments," J. Natural Gas Chemistry, vol. 11, pp. 1-14, 2002).

3. MÉTODOS

Como se menciona en la sección precedente, y con referencia parcial aquí y a través de toda la FIG. 5, en algunas modalidades, la presente invención se dirige a método(s) para tratar una mezcla lipídica inicial (por ejemplo, **51** ó **52**), en donde dicha mezcla lipídica inicial comprende lípidos con grados variables de insaturación en su cadena alifática y tiene un número promedio de insaturación correspondiente, y en donde dicho método comprende las etapas de: preparar una solución de una sal de Ag(I) en un líquido iónico para formar una solución de una sal de plata (I) (Ag(I) o Ag^+) (extractante) **61**; combinar (Etapa 102) la solución **61** de la sal de Ag(I) con un primer solvente orgánico **64** y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos

fases primarias, en donde la solución **61** de la sal de Ag(I) proporciona una primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria; inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde una porción de los lípidos contenidos en esta gravita a la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída (extracto) que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída (refinado) que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos; separar (por ejemplo, decantar, Etapa 103) la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída **70** y una segunda mezcla extraída **76**; y remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido **86** enriquecido en lípidos insaturados.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, los lípidos en la mezcla lipídica inicial se seleccionan de un grupo que consiste en ésteres grasos, ácidos grasos, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, y combinaciones de estos. El contenido de la mezcla lipídica inicial es principalmente dependiente de si es o no un crudo, aceite no procesado, o si se ha procesado. En el último caso, el tipo y extensión de esos procesamientos auxiliares determinan la composición de la mezcla lipídica inicial. Típicamente, sin embargo, en un esfuerzo para facilitar la separación de los ácidos grasos/ésteres sobre la base de su nivel de insaturación, las materias primas iniciales que contienen principalmente triglicéridos se procesan para obtener mezclas de lípidos libres y glicerol. El glicerol ($C_3H_5(OH)_3$) se puede eliminar con agua.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, tales métodos comprenden, además, las pre-etapas de: (a) pre-tratar un material que contiene lípidos para obtener una mezcla lipídica pre-tratada compuesta mayoritariamente por lípidos libres (por ejemplo, **52a** y **52b**); y (b) someter la mezcla lipídica pre-tratada a una cristalización fraccionada (Etapa 101b) para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por lípidos libres insaturados **57a** y **57b**.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, tales métodos comprenden, además, una etapa de pre-tratar un material que contiene lípidos (por ejemplo, **51**) vía hidrólisis (ver FIG. 5, Etapa 101a) para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por ácidos grasos. Como se expresó anteriormente, el material que contiene lípidos se compone principalmente de triglicéridos. La FIG. 6 ilustra, por medio de un diagrama de flujo del proceso, un ejemplo de la preparación de un suministro de ácido graso para el enriquecimiento con ácido graso, de

acuerdo con algunas modalidades de la presente invención. Aún con referencia a la FIG. 6, se introduce agua y un aceite vegetal que contiene triglicéridos en la torre de hidrólisis 601 donde los triglicéridos se hidrolizan a alta temperatura y presión. Se produce glicerol y ácidos grasos libres, el último de los cuales puede procesarse en un cristizador a bajas 5 temperaturas 602 para separar los ácidos grasos saturados de los ácidos grasos insaturados. Tales ácidos grasos libres pueden esterificarse en una etapa posterior con un alcohol como metanol.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, tales métodos comprenden, además, una etapa de pre-tratar un material que contiene 10 lípidos vía esterificación (ver FIG. 5, Etapa 101a) para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por ésteres grasos 52b. Como en el caso de la hidrólisis descrito anteriormente, dicha material que contiene lípidos se compone principalmente de triglicéridos. La esterificación de los triglicéridos se realiza habitualmente con un alcohol pequeño como metanol (CH_3OH). La transesterificación en esta forma de los triglicéridos 15 es conocida en el arte. Ver, por ejemplo, Antolin y otros, "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification," Bioresource Technology, vol. 83, pp. 111-114, 2002.

Aunque no se pretende estar atados por una teoría, se conoce que los iones de Ag (I) forman complejos- π con moléculas que poseen dobles enlaces carbono-carbono 20 (ver, por ejemplo, Quinn y otros, "Coordination Compounds of Olefins with Anhydrous Silver Salts," Canadian Journal of Chemistry, vol. 43, pp. 2896-2910, 1965). De acuerdo con esto, no se cree que la sal de Ag (I) se limita particularmente, pero debe ser al menos ligeramente soluble en el líquido iónico. En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, la sal de Ag (I) se selecciona a partir de un grupo que consiste en 25 tetrafluoroborato de plata (AgBF_4), acetato de plata ($\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ o $\text{Ag}(\text{OAc})$), nitrato de plata (AgNO_3), fluoruro de plata (AgF), y combinaciones de estos. Aunque no se requiera, la sal de plata se selecciona en ocasiones para compartir un contraión común con el líquido iónico.

Aunque de manera general como se definió anteriormente (*vide supra*), los 30 líquidos iónicos son compuestos típicamente orgánicos éstos son líquidos a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Ellos difieren de la mayoría de las sales, sin embargo, en que tienen puntos de fusión muy bajos. Aunque las propiedades de los líquidos iónicos pueden modificarse a través de la selección de los pares catión-anión, ellos tienden a ser líquidos en un amplio intervalo de temperatura, pueden diseñarse para ser insolubles en 35 hidrocarburos no polares y/o agua, y, dependiendo del anión, pueden ser altamente ionizables (y tener una baja resistencia dieléctrica). Los líquidos iónicos no tienen esencialmente presión de vapor a presión atmosférica. La mayoría son estables al aire y al

agua, y se usan en la presente descripción para solubilizar las sales de los metales π -acomplejantes (ver, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 6,623,659). Ventajosamente, las propiedades de los líquidos iónicos pueden ser modificadas mediante la variación del catión y del anión.

5 Muchos líquidos iónicos se forman mediante la reacción de un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, preferentemente un anillo heteroaromático, con un agente alquilante (por ejemplo, un haluro de alquilo) para formar una sal de amonio cuaternaria, y realizando un intercambio iónico u otras reacciones convenientes con varios ácidos de Lewis o sus bases conjugadas para formar los líquidos iónicos. Los ejemplos de
10 anillos heteroaromáticos convenientes incluyen piridinas sustituidas, imidazol, imidazol sustituido, pirrol y pirroles sustituidos. Estos anillos pueden ser alquilados virtualmente con cualquier grupo alquilo C_{1-20} lineal, ramificado o cíclico, pero preferentemente, los grupos alquilo son C_{1-16} , dado que los grupos mayores que estos tienden a producir sólidos de bajo punto de fusión en lugar de líquidos iónicos. También se usan varias
15 triarilfosfinas, tioéteres, así como sales de amonio cuaternarias cíclicas y no cíclicas. Los contraiones que se usaron incluyen cloroaluminato, bromoaluminato, cloruro de galio, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, nitrato, trifluorometano sulfonato, metilsulfonato, p-toluenosulfonato, hexafluoroantimonato, hexafluoroarsenato, tetracloroaluminato, tetrabromoaluminato, perclorato, anión hidróxido, anión de dicloruro de cobre, anión de tricloruro de hierro, anión de tricloruro de zinc, así como varios lantano,
20 potasio, litio, níquel, cobalto, manganeso, y otros aniones que contienen metal. Los líquidos iónicos pueden ser neutros, ácidos o básicos. Los líquidos iónicos neutros se usan si los productos deseados no se isomerizan. Si no importa que los productos se isomericen, pueden usarse líquidos iónicos neutros o ácidos. En una modalidad, una
25 biblioteca, es decir, una biblioteca combinatoria, de líquidos iónicos se prepara, por ejemplo, mediante la preparación de varios alquil derivados del catión de amonio cuaternario, y variando los aniones asociados. La acidez de los líquidos iónicos puede ajustarse mediante la variación de los equivalentes molares y tipo y combinaciones de los ácidos Lewis. Ver, por ejemplo, patente de Estados Unidos No. 6,623,659; Marsh y otros,
30 "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents – A Review," Korean J. Chem. Eng., vol. 19(3), pp. 357-362, 2002; Seddon y otros, "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", Pure Appl. Chem., vol. 72(12), pp.2275-2287, 2000; y Kang y otros, "Control of Ionic Interaction in Silver Salt-Polymer Complexes with Ionic Liquids : Implications for Facilitated Olefin
35 Transport", Chem. Mater., vol. 18(7), pp. 1789-1794, 2006.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, un líquido iónico particularmente útil es 1-butil-3-metilimidazolio (bmim) y un contra(an)ión conveniente. En algunas de tales modalidades, el contra-anión conveniente se selecciona a partir de un grupo que consiste de tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), cloruro (Cl^-), y combinaciones de estos. Como se mencionó anteriormente, en algunas de tales modalidades, el contraión se selecciona para coincidir con el de la sal de Ag (I), pero esto no es un requisito. El anión también puede seleccionarse de manera que el líquido iónico resultante tenga propiedades físicas específicas que serían ventajosas al proceso.

En algunos de las modalidades de los métodos descritos anteriormente, el primer solvente orgánico **64** se selecciona del grupo que consiste de n-alcanos (por ejemplo, n-hexano, n-heptano), iso-alcanos, cicloalcanos, alquenos, solventes aromáticos (por ejemplo, tolueno, xileno), solventes halogenados (por ejemplo, diclorometano), éteres (por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano), y combinaciones de estos. Generalmente, este primer solvente orgánico se escoge o, por otra parte, se selecciona para ser operable para la solvatación de los lípidos, particularmente los lípidos libres como ácidos grasos y ésteres grasos, y también para ser marcadamente inmiscible con el líquido iónico.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, la etapa de inducir involucra un medio de agitación para acrecentar el contacto interfásico entre la primera (**61**) y segunda (**64**) fases primarias. La primera y segunda fases primarias, que son generalmente inmiscibles entre sí, pueden beneficiarse de la agitación que facilita la transferencia (y la formación de complejo posterior) de ácidos grasos desde la segunda fase primaria hasta la primera fase primaria (Etapa 102).

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, después de proporcionar un tiempo de residencia suficiente para el mezclado en la Etapa 102, la fase de hidrocarburo se decanta (por ejemplo, Etapa 103) y el producto se recupera en la etapa de separación (Etapa 104) (por ejemplo, un proceso de destilación u otra técnica de separación), donde el primer solvente orgánico **64** se separa del producto lípido (por ejemplo, **81**), el producto lípido tiene un número de insaturación promedio menor con relación al de la mezcla lipídica inicial. En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, la etapa de separar involucra la extracción de una fase bajo condiciones sustancialmente desprovistas de las fuerzas de agitación.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido con lípidos insaturados comprende las sub-etapas de: extraer los lípidos de la primera mezcla extraída con un segundo solvente orgánico (por ejemplo, lipofílico) **72** para obtener un primer producto lípido extraído **84** y la solución de sal de Ag(I) gastada **61**; y

destilar (Etapa 106) el primer producto lípido extraído para obtener el primer producto lípido **86**. Se requiere el uso de un solvente orgánico secundario **72** para extraer los lípidos de la primera mezcla extraída porque la destilación directa de las moléculas de lípidos de la primera mezcla extraída (extracto) no es típicamente posible ya que las moléculas de lípidos objeto típicamente hierven a temperaturas cercanas a 280°C (bajo condiciones atmosféricas) lo cual es una etapa energéticamente desfavorable y generalmente daña a los líquidos iónicos.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, la sal de Ag (I) y el líquido iónico de la solución de sal de Ag (I) gastada se reciclan (por ejemplo, Etapa 105). Tal reciclado típicamente involucra la destilación (por ejemplo, Etapa 108) de la sal de Ag(I) + líquido iónico + residual del segundo solvente orgánico **92**. Igualmente, en algunas de tales modalidades, el segundo solvente orgánico **72** se recicla posteriormente a la etapa de destilación (indicado por la línea punteada en FIG. 5).

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, los lípidos se aíslan sustancialmente del segundo producto lípido **76** vía un proceso de destilación (Etapa 104) para obtener un segundo producto lípido **81** que tiene un número de insaturación promedio que es menor que el de la mezcla lipídica inicial y el primer solvente orgánico gastado **64**. En algunas de tales modalidades, el primer solvente orgánico se recicla (indicado por la línea punteada en FIG. 5).

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, el primer y el segundo productos lípidos, generalmente comprenden lípidos libres en forma de ácidos grasos y/o ésteres grasos, comprenden típicamente moléculas de lípidos libres que tienen de al menos 14 átomos de carbono y a lo sumo 22 átomos de carbono, y más típicamente de al menos 16 átomos de carbono y a lo sumo 18 átomos de carbono. El peso molecular (y en consecuencia, el número de átomos de carbono) de tales lípidos libres depende mayormente de la naturaleza/propiedades de las materias primas de las cuales se derivan y/o del alcohol usado para esterificarlos (si son ésteres grasos). Dependiendo de la aplicación que se intenta (biocombustible o biolubricante), el método anterior puede diseñarse para tener cadenas grasas más largas o más cortas.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, tales métodos comprenden una etapa de hidrotratar el primer producto lípido **86** para obtener un primer producto hidrotratado (Etapa 107). Análogamente, en algunas u otras de las modalidades tales métodos pueden comprender, además, una etapa de hidrotratar el segundo producto lípido **81** para obtener un segundo producto hidrotratado.

En algunas de tales modalidades de los métodos descritos anteriormente, tales métodos comprenden, además, una etapa de mezclar el primer producto lípido **86** con un tipo de fluido seleccionado del grupo que consiste de biolubricantes,

biocombustibles, lubricantes convencionales de petróleo, combustible convencional de petróleo, y combinaciones de estos. Igualmente, en algunas de tales modalidades, tales métodos comprenden, además, una etapa de mezclado del segundo producto lípido 81 con un tipo de fluido seleccionado del grupo que consiste de biolubricantes, biocombustibles, lubricantes convencionales de petróleo, combustible convencional de petróleo, y combinaciones de estos.

4. Variaciones

Una variación (es decir, modalidades(s) alterna(s)) de las modalidades del método descrito anteriormente involucra el uso de sales de metales diferentes a las sales de Ag (I). Generalmente, tales sales metálicas se seleccionan para tener iones metálicos de transición del bloque-d de la tabla periódica, aunque los lantánidos y/o metales actínidos pueden también encontrar uso. Aunque no se pretende estar atados por una teoría, estos iones metálicos pueden formar un enlace sigma (σ) con el carbono, y además, las características únicas del orbital *d* en estos iones metálicos pueden formar enlaces con las olefinas insaturadas en un proceso llamado "donación posterior". Los iones metálicos típicos de tales sales metálicas incluyen, pero no se limitan a, cobre (I), oro (I), níquel (II), platino (II), paladio (II), y similares. Las sales de cobre incluyen haluros de cobre, preferentemente cloruro de cobre (I). La concentración de la sal metálica en el líquido iónico está típicamente entre aproximadamente 5 % en peso y 20% en peso, pero la cantidad puede ser mayor o menor, en dependencia de una variedad de factores, incluyendo la solubilidad de la sal en el líquido iónico. Por ejemplo, ver Bond, "Adsorption and Co-ordination of Unsaturated Hydrocarbons with Metal Surfaces and Metal Atoms," Discuss. Faraday Soc., vol. 41, pp. 200-214, 1966.

Otras variaciones de las modalidades del método descrito anteriormente incluyen, pero no se limitan a, el desempeño de la química sobre ácidos grasos /éésteres insaturados en cualquier punto de cualquiera de las modalidades de los métodos descritos anteriormente. Tal química incluye, pero no se limita a, lo descrito en las publicaciones de las patentes de Estados Unidos Nos. 20080248982 y 200801194444.

5. Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proporcionan para demostrar modalidades particulares de la presente invención. Debe apreciarse por aquellos expertos en la materia que los métodos descritos en los ejemplos que siguen meramente representan modalidades ilustrativas de la presente invención. Sin embargo, aquellos expertos en la materia deben apreciar, a la luz de la presente descripción, que pueden hacerse muchos cambios en las modalidades específicas descritas y obtenerse aun un resultado similar sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

Este Ejemplo sirve para ilustrar, por vía de un diagrama de flujo del proceso, un proceso ilustrativo para producir un producto enriquecido con ácido oleico a partir de una mezcla de ácido oleico (ácido graso monoinsaturado) y ácido linoleico (ácido graso poliinsaturado), de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención.

Con referencia al diagrama de flujo del proceso de la FIG. 7, en este ejemplo, un suministro de la mezcla inicial de ácido oleico y ácido linoleico (70% oleico, 30% linoleico) con una carga de 15,000 kg/día se mezcla con heptano en la unidad de extracción **701**, y la solución resultante se trata con tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (líquido iónico, [bmim][BF₄]) que contiene 5% tetrafluoroborato de plata (sal de plata, AgBF₄) por peso. Después de un tiempo de extracción suficiente, la fase de heptano (enriquecida en ácido oleico con relación a la mezcla inicial) se separa de la fase líquida iónica (enriquecida en ácido linoleico con relación a la mezcla inicial), y el producto enriquecido con ácido oleico se obtiene por remoción del heptano en la columna de destilación **703**.

La fase líquida iónica (IL) (enriquecida en ácido linoleico con relación a la mezcla inicial) se envía a la unidad de regeneración **702** donde se mezcla con 1,3-hexadieno ("hexadieno"). El hexadieno extrae los ácidos grasos de la fase IL para obtener una fase de IL regenerada (que tiene típicamente alguna cantidad de hexadieno residual que se remueve vía destilación en la columna de destilación **705**) y una fase de hexadieno enriquecida en el ácido linoleico. La fase de hexadieno se procesa después en la columna de destilación **704** para obtener un producto de fondo (residual) enriquecido en ácido linoleico con relación a la mezcla inicial. Note que el hexadieno se usa aquí porque desplaza preferentemente las moléculas de lípidos de los sitios de la formación del complejo- π con plata, y puede removerse posteriormente vía destilación a aproximadamente 75°C. También note que el hexadieno se usa de esta manera porque la destilación directa de las moléculas de lípidos del extracto no es típicamente posible ya que las moléculas del lípido objeto típicamente hierven a temperaturas cercanas a 280°C (bajo condiciones

atmosféricas) lo cual es una etapa energicamente desfavorable y generalmente daña a los líquidos iónicos (*vide supra*).

Aproximadamente 11,850 kg/día de productos obtenidos y enriquecidos con ácido oleico después de la extracción/enriquecimiento contienen 85% del ácido oleico.

5 Aproximadamente 3,150 kg/día de productos de fondo residual contienen 13% de ácido oleico, y su contenido puede ajustarse por hidrogenación parcial de la composición de la materia prima o la composición del producto de fondo residual en un hidrotratador.

Ejemplo 2

Este Ejemplo sirve para ilustrar el efecto de la concentración de la sal de Ag (I) en el proceso de enriquecimiento para tres mezclas iniciales que tienen diferentes proporciones de ácidos oleico:linoleico, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención.

Con referencia a la Tabla 3 (FIG. 8), en este ejemplo, las mezclas de ácido oleico y ácido linoleico en proporciones diferentes (es decir, relaciones) se preparan en heptano para generar las soluciones de materias primas 1-3. Cuatro gramos de cada solución de materias primas se trataron con 4 gramos de cuatro soluciones diferentes de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][BF₄]) que contienen 5%, 10%, 15%, y 20% tetrafluoroborato de plata (AgBF₄) por peso, respectivamente. La Tabla 3 muestra el cambio en la concentración de ácidos oleico y linoleico de la mezcla heptano-ácidos grasos antes y después de la extracción/enriquecimiento con cada una de las cuatro soluciones de sal de Ag (I).

Para el caso 5% de sal de Ag (I), la FIG. 10 muestra el enriquecimiento en ácido oleico durante el proceso de extracción/enriquecimiento para cada una de las tres materias primas. En la Tabla 4 (FIG. 11), se obtiene la capacidad de acomplejamiento de la sal de Ag (I) y el factor de separación del proceso, en donde el factor de separación se define por la Ec. 1 (FIG. 9). Un factor de separación bastante alto se obtiene cuando se compara con los datos disponibles en la literatura. Por ejemplo, ver la patente de Estados Unidos No. 4,049,688.

El material de extracción (la sal de Ag (I) y el IL) se regenera en una solución 10% 1, 3-hexadieno/heptano. Aproximadamente se recupera 55% del ácido oleico extraído y 15% del ácido linoleico extraído. Se postula que puede recuperarse hasta 70-90% de los ácidos usando hexadieno de más alta pureza. Los resultados también mejorarán con subprocesos de regeneración a temperatura más altas, dado que la formación de complejo pi se debilita con el incremento de las temperaturas.

35 Ejemplo 3

Este Ejemplo sirve para ilustrar cómo puede determinarse el número de insaturación promedio para las mezclas lipídicas como el aceite de canola y aceite de palma.

Con referencia a la Tabla 1 (FIG. 2), el aceite de canola comprende 6 por ciento de lípidos libres saturados (4% ácido palmítico y 2% esteárico - en estado hidrolizado), 62 por ciento de lípidos libres mono-insaturados (ácido oleico), 22 por ciento de lípidos libres di-insaturados (ácido linoleico), y 10 por ciento de lípidos libres tri-insaturados (ácido α -linoleico). Por consiguiente, puede decirse que semejante mezcla de composición tiene un número de insaturación promedio de 1.36, en donde hay 1.36 enlaces dobles por molécula de la composición.

Con referencia nuevamente a la Tabla 1, el aceite de palma hidrolizado comprende 50 por ciento de lípidos libres saturados (como ácidos grasos), 40 por ciento de lípidos libres monoinsaturados, y 10 por ciento de lípidos libres di-insaturados. De acuerdo con esto, el número de insaturación promedio para la mezcla es 0.6, lo que significa que hay 0.6 dobles enlaces carbono-carbono por molécula en la mezcla de composición.

6. Sumario

Lo anterior describe las modalidades de métodos para manipular lípidos de origen biológico, dentro de una población dada o una mezcla de lípidos, en base a su nivel de insaturación, es decir, su número de insaturación (*vide supra*). Aunque no se pretende estar atados por una teoría, tal manipulación generalmente se efectúa por la interacción con sales metálicas π -acomplejantes en un solvente líquido iónico, en donde los lípidos con niveles más altos de insaturación tienden a estar preferentemente a formar complejos con los iones metálicos, permitiendo, por tanto, la separación y/o enriquecimiento de los lípidos en base a su número de insaturación.

Todas las patentes y publicaciones de referencia en la presente descripción se incorporan como referencia en una extensión que no es inconsistente con la presente. Se entenderá que ciertas estructuras descritas anteriormente, funciones, y operaciones de las modalidades descritas anteriormente no son necesarias para practicar la presente invención y se incluyen en la descripción simplemente para completar una modalidad o modalidades ilustrativas. Además, se entenderá que las estructuras, funciones, y operaciones específicas que se exponen en las patentes y publicaciones de referencia descritas anteriormente pueden practicarse en conjunto con la presente invención, pero no son esenciales para su práctica. Se entiende, por lo tanto, que la invención puede

practicarse de otra forma a como se describió específicamente sin apartarse realmente del alcance y espíritu de la presente invención como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES:

1. Un método para tratar una mezcla lipídica inicial, en donde dicha mezcla lipídica inicial comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene un número de insaturación promedio correspondiente, y en donde dicho método comprende las etapas de:

a) preparar una solución de una sal de Ag(I) en un líquido iónico para formar una solución de la sal de Ag(I);

b) combinar la solución de sal de Ag(I) con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de sal de Ag(I) proporciona una primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria;

c) inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde una porción de los lípidos contenida en estas gravita hacia la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída (extracto) que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos;

d) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y

e) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados; y.

2. El método de la Reivindicación 1, en donde los lípidos en la mezcla lipídica inicial se seleccionan de un grupo que consiste de ésteres grasos, ácidos grasos, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, y combinaciones de estos.

3. El método de la Reivindicación 1, que comprende, además, una etapa de pre-tratar un material que contiene lípidos vía hidrólisis para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por ácidos grasos.

4. El método de la Reivindicación 1, que comprende, además, una etapa de pre-tratar un material que contiene lípidos vía esterificación para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por ésteres grasos.

5 5. El método de la Reivindicación 1, que comprende, además, las sub-etapas de:

a) pre-tratar un material que contiene lípidos para obtener una mezcla lipídica pre-tratada compuesta mayoritariamente por lípidos libres; y

10 b) someter la mezcla lipídica pre-tratada a una cristalización fraccionada para obtener una mezcla lipídica inicial compuesta mayoritariamente por lípidos libres insaturados.

6. El método de la Reivindicación 1, en donde la sal de Ag(I) se selecciona del grupo que consiste de AgBF_4 , AgOAc ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$), AgNO_3 , AgF , y combinaciones de estos.

15 7. El método de la Reivindicación 1, en donde el líquido iónico es un líquido iónico a base de bmim que tiene un contraión seleccionado del grupo que consiste de tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), cloruro (Cl^-), y combinaciones de estos.

20 8. El método de la Reivindicación 1, en donde el primer solvente orgánico se selecciona del grupo que consiste de alcanos, arenos, alquenos, éteres, solventes halogenados, cicloalcanos, y combinaciones de estos.

25 9. El método de la Reivindicación 1, en donde la etapa de inducir involucra un medio de agitación para acrecentar el contacto interfásico entre la primera y segunda fases primarias.

10. El método de la Reivindicación 1, en donde la etapa de separación involucra la extracción de una fase bajo condiciones desprovistas sustancialmente de las fuerzas de agitación.

34

11. El método de la Reivindicación 1, en donde remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido con lípidos insaturados comprende las sub-etapas de:

- a) extraer los lípidos de la primera mezcla extraída con un segundo solvente orgánico para obtener un primer producto lípido extraído y la solución de sal de Ag(I) gastada; y
- b) destilar el primer producto lípido extraído para obtener el primer producto lípido.

12. El método de la Reivindicación 11, en donde la sal de Ag(I) y el líquido iónico de la solución de sal de Ag(I) gastada se reciclan.

13. El método de la Reivindicación 11, en donde el segundo solvente orgánico se recicla posteriormente a la etapa de destilación.

14. El método de la Reivindicación 1, en donde los lípidos se aíslan sustancialmente del segundo producto lípido vía un proceso de destilación para obtener un segundo producto lípido que tiene un número de insaturación promedio que es menor que el de la mezcla lipídica inicial y el primer solvente orgánico gastado.

15. El método de la Reivindicación 14, en donde el primer solvente orgánico se recicla.

16. El método de la Reivindicación 11, que comprende, además, una etapa de hidrotratar el primer producto lípido para obtener un primer producto hidrotratado.

17. El método de la Reivindicación 1, que comprende, además, una etapa de mezclar el primer producto lípido con un tipo de fluido seleccionado del grupo que consiste de biolubricantes, biocombustibles, lubricantes convencionales de petróleo, combustible convencional de petróleo, y combinaciones de estos.

18. El método de la Reivindicación 14, que comprende, además, una etapa de hidrotratar el segundo producto lípido para obtener un segundo producto hidrotratado.

19. El método de la Reivindicación 1, que comprende, además, una etapa de mezclar el segundo producto lípido con un tipo de fluido seleccionado del grupo que consiste de biolubricantes, biocombustibles, lubricantes convencionales de petróleo, combustible convencional de petróleo, y combinaciones de estos.

20. Un método para procesar lípidos, dicho método comprende las etapas de:

a) tratar el material precursor que contiene lípidos para obtener una mezcla lipídica inicial

compuesta mayoritariamente de lípidos libres, en donde dicha mezcla lipídica inicial comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene un número de insaturación promedio correspondiente;

b) preparar una solución de una sal de Ag(I) en un líquido iónico para formar una solución de la sal de Ag(I);

c) combinar la solución de sal de Ag(I) con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de sal de Ag(I) proporciona una primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria;

d) inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde algunos lípidos gravitan a la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos, y en donde alguna otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos;

e) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y

f) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados; y.

21. El método de la Reivindicación 20, en donde los lípidos en la mezcla lipídica inicial se seleccionan del grupo que consiste de ésteres grasos, ácidos grasos, y combinaciones de estos.

5 22. El método de la Reivindicación 21, en donde remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido comprende las sub-etapas de:

a) extraer los lípidos de la primera mezcla extraída con un segundo solvente orgánico para obtener un primer producto lípido extraído y la solución de sal de Ag(I) gastada; y

10 b) destilar el primer producto lípido extraído para obtener un primer producto lípido.

15 23. Un método para manipular lípidos, en donde dicha manipulación se basa fundamentalmente en las diferencias en el número de insaturación, dicho método comprende las etapas de:

20 a) tratar un material precursor que contiene lípidos para obtener una mezcla precursora inicial de lípidos que contiene mayoritariamente lípidos libres, en donde dicha mezcla precursora inicial de lípidos comprende lípidos con grados variables de insaturación en sus cadenas alifáticas y tiene un número de insaturación promedio correspondiente;

b) someter la mezcla precursora inicial de lípidos a una cristalización fraccionada para obtener una mezcla inicial de lípidos que comprende mayoritariamente lípidos libres que tienen un número promedio de insaturación que es mayor que el de la mezcla precursora inicial de lípidos;

25 c) preparar una solución de una sal de un metal pi-acomplejante en un líquido iónico para formar una solución de la sal del metal;

30 d) combinar la solución de la sal del metal con un primer solvente orgánico y la mezcla lipídica inicial para formar una mezcla de extracción que comprende dos fases primarias, en donde la solución de la sal del metal proporciona una primera fase primaria y el primer solvente orgánico proporciona una segunda fase primaria;

e) inducir los lípidos en la mezcla de extracción a particionarse entre las dos fases primarias, en donde algunos lípidos gravitan a la primera fase primaria de tal manera que se obtiene una primera fase extraída que comprende lípidos que tienen un incremento neto en su número de insaturación promedio con relación al número

de la mezcla inicial de lípidos, y en donde la otra porción de lípidos gravita a la segunda fase primaria de tal manera que se obtiene una segunda fase extraída que comprende lípidos que tienen un decrecimiento neto en su número de insaturación promedio con relación al número de la mezcla inicial de lípidos;

- 5 f) separar la primera fase extraída de la segunda fase extraída para obtener una primera mezcla extraída y una segunda mezcla extraída; y
- g) remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido en lípidos insaturados; y.

10 24. El método de la Reivindicación 23, en donde remover los lípidos de la primera mezcla extraída para obtener un primer producto lípido enriquecido con lípidos insaturados comprende las etapas de:

- 15 a) extraer los lípidos de la primera mezcla extraída con un segundo solvente orgánico para obtener un primer producto lípido extraído y una solución de sal del gastada; y
- b) destilar el primer producto lípido extraído para obtener el primer producto lípido.

20 25. El método de la Reivindicación 24, en donde los lípidos se aíslan sustancialmente del segundo producto lípido vía un proceso de destilación para obtener un segundo producto lípido que tiene un número de insaturación promedio que es menor que el de la mezcla lipídica inicial y el primer solvente orgánico gastado.

RESUMEN

En algunas modalidades, la presente invención se relaciona con un proceso de enriquecimiento que involucra una separación y/o fraccionamiento y/o enriquecimiento de las moléculas de ácido graso/éster monoinsaturadas a partir de moléculas de ácido graso/éster poliinsaturadas o, correspondientemente, moléculas monoinsaturadas a partir de moléculas saturadas. Tales procesos se basan, al menos parcialmente, en la formación de complejos $\pi(\pi)$ entre los iones metálicos y los enlaces insaturados de las moléculas extraíbles (ácidos grasos/ésteres), en donde un grado de insaturación mayor proporciona una fortaleza de coordinación (enlace) mayor y la correspondiente selectividad en la formación del complejo π asociado con los iones metálicos.

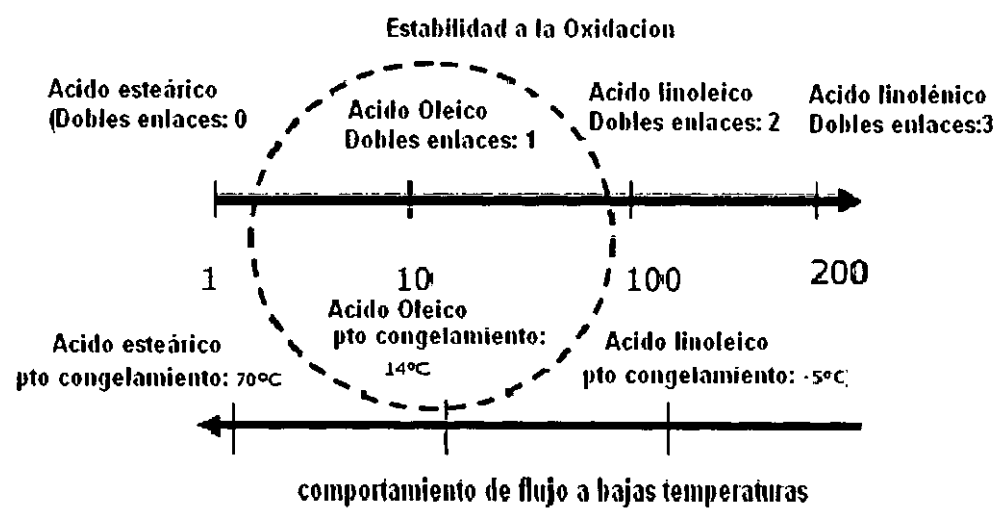


Fig.1

H₂O

Tabla 1

Aceites Vegetales	Ácidos Saturados					Ácidos Mono insaturados	Ácidos Poli-insaturados		Proporción Saturado / Insaturado
	Cáprico C10:0	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Esteárico C18:0		Linoléico C18:2	α Linoléico C18:3	
Canola	-	-	-	4	2	62	22	10	15.7
Maíz	-	-	-	11	2	28	58	1	6.7
Semilla de Algodón	-	-	-	22	3	19	54	1	2.8
Oliva	-	-	-	13	3	71	10	1	4.6
Palma	-	-	-	46	4	40	10	-	1.0
Maní	-	-	-	11	2	48	32	-	4.0
Cártamo	-	-	-	7	2	13	78	-	10.1
Sésamo	-	-	-	9	4	41	45	-	6.6
Soya	-	-	-	11	4	24	54	7	5.7
Girasol	-	-	-	7	5	19	68	1	7.3
Colza	-	-	-	5	4	33	20	68	1
Nogal	-	-	-	11	15	28	51	5	5.3
Semilla de uva	-	-	-	8	4	15	73	-	7.3

*El aceite de girasol con alto contenido de acido oleico puede tener 78 % de ácido oleico y 15 % de ácido linoléico
** Se ha encontrado hasta 30-50 % de C20:1(ácido ecicosenoico) y C22:1 (ácido erúxico)

Fig. 2

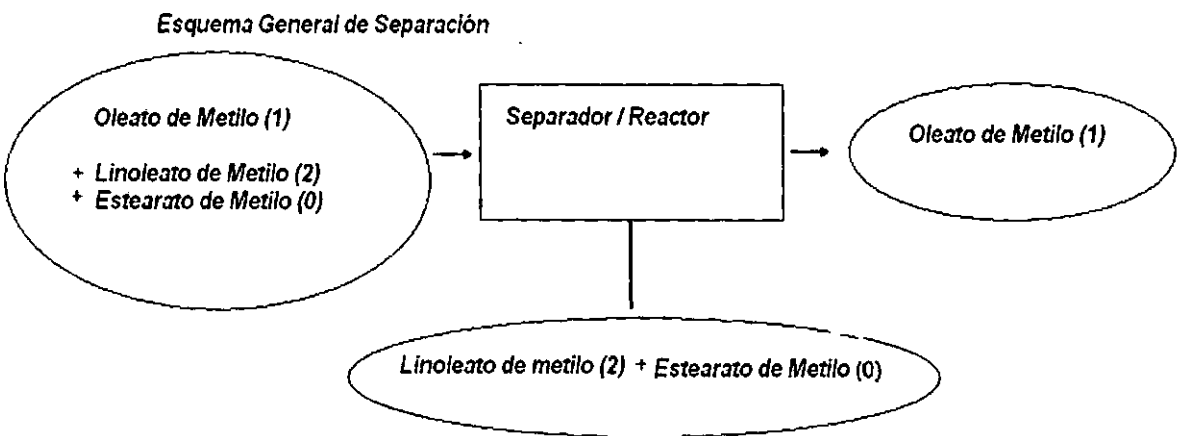
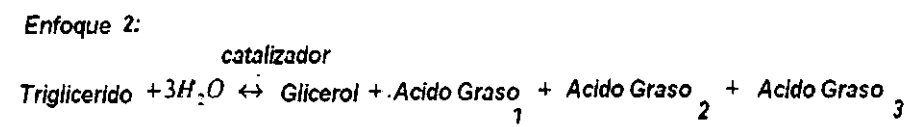


Fig. 3

H/2

Tabla 2

Métodos	Ventajas	Limitaciones
Destilación	Existen ejemplos de recobrado de varias fracciones de ácidos grasos	- Se requiere de destilación fraccionada a presión reducida - Energéticamente intenso
Solubilización por formación de sales	- Útil para la separación de ácidos grasos a partir de ácidos grasos insaturados si se emplea sal de plomo-etanol - Útil para la separación de ácidos poli-insaturados a partir de ácidos grasos monoinsaturados si se emplea sal de bario-etanol	La separación completa de los ácidos saturados a partir de los ácidos insaturados no es posible
Cristalización a bajas temperaturas	- Puede ser más eficiente que el método de solubilización de sales - Se introduce como un alternativa a la destilación - Pueden separarse ácidos grasos saturados así como monoinsaturados	- La síntesis de ácido oleico extremadamente puro requiere la disminución de la temperatura hasta aprox. -50°C - Puede ser de alto consumo energético
Técnicas de adsorción	- Costo efectivo - Fácil para operar - Puede ser utilizado para remover las moléculas de los ácidos poli-insaturados - Se observa una alta selectividad - Puede ser un agente de purificación	- La eficiencia de la regeneración puede ser pobre - La capacidad de adsorción puede ser limitada requiriendo grandes cantidades de adsorbente
Hidrogenación parcial	Técnica muy útil para enriquecer ácido linoleico con oleico	- Los costos del hidrógeno, del reactor y del catalizador pueden ser muy elevados - Operativamente no es tan simple como los métodos de adsorción
Separación de fases	La separación selectiva de los compuestos cercanos puede alcanzarse	- Pérdida de ácido en una de las fases - Puede involucrar la utilización de reactivos químicos tóxicos
Líquidos iónicos	- Muchos tienen una elevada selectividad - De fácil uso	- Pueden ser costosos - No pueden aplicarse a procesos de gran volumen y/o transferencia de masas y cargas
Acomplejamiento con urea	Pueden alcanzarse altos grados de selectividad para el ácido oleico sobre el linoleico vía acomplejamiento	- Se necesitan etapas adicionales para remover el ácido oleico a partir del complejo con urea y su reutilización - Generalmente requiere de una relación oleico/linoleico de 3:1 en la materia prima - Requiere una relación de urea: aceite de 3:1

Fig. 4

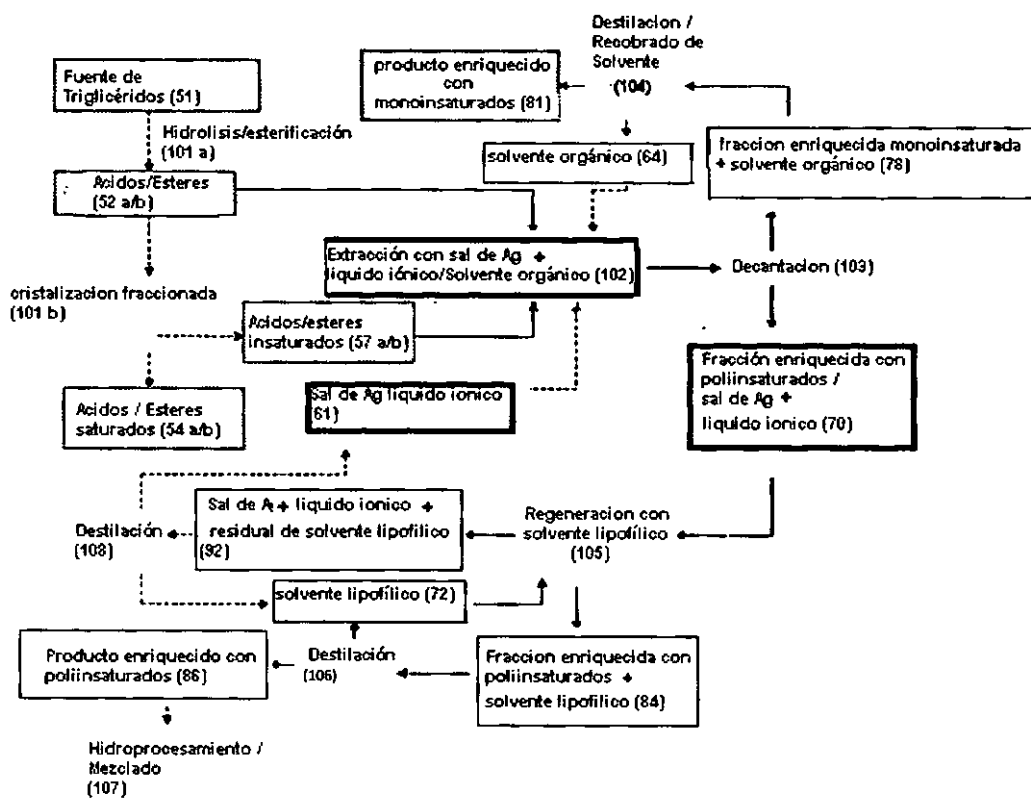


Fig. 5

214

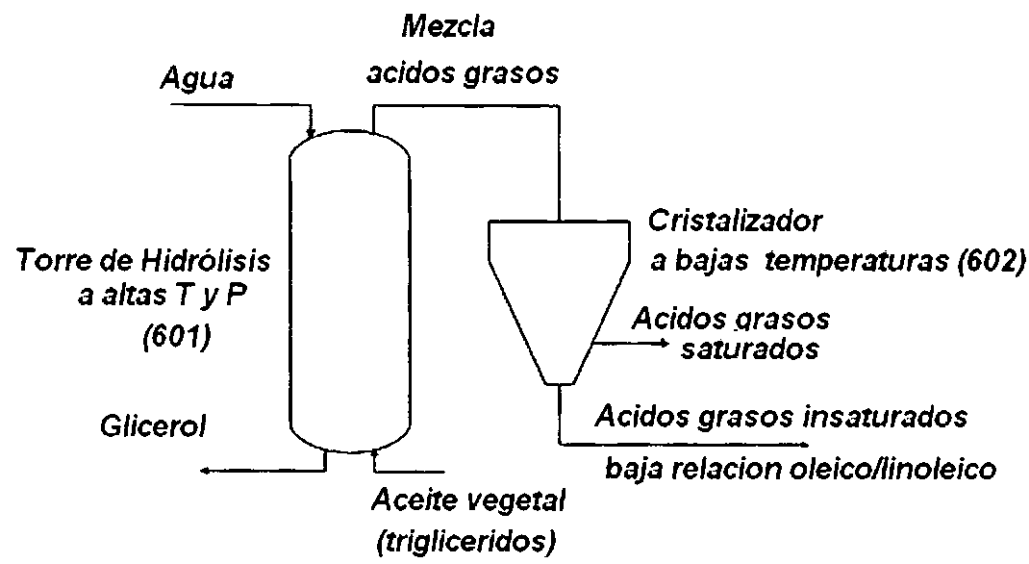


Fig. 6

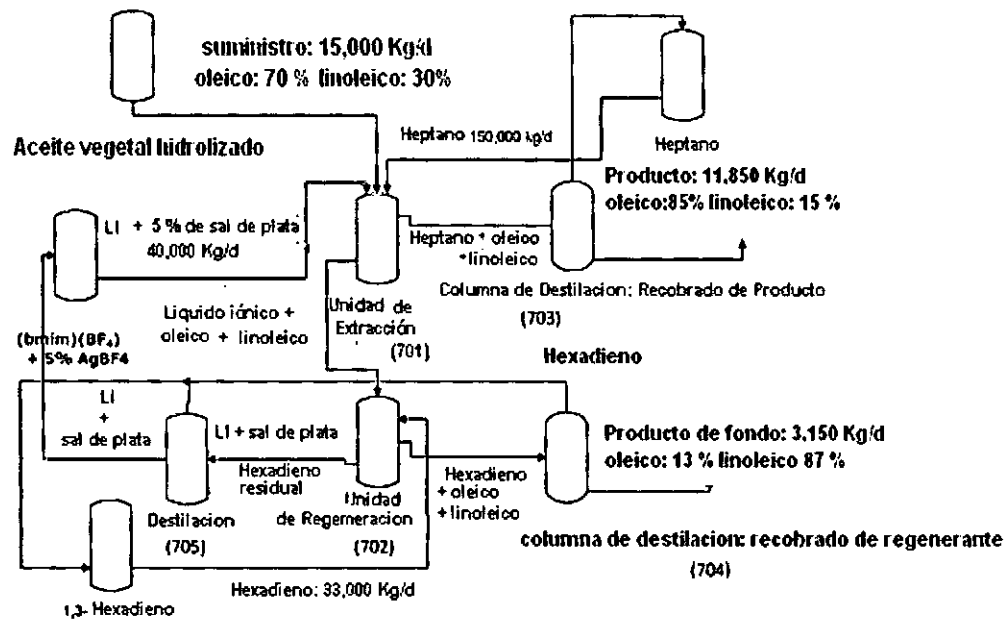


Fig. 7

46

Tabla 3

Concentracion de la sal de plata		Suministro No. Extraccion	5% Ag: sal	10 % Ag sal	15 % Ag sal	20 % Ag sal
Materia Prima 1	Concentracion de oleico	6.0	2.75	0.57	0.07	0.02
	Concentracion de linoleico	14.0	0.32	0.02	0.00	0.00
Materia Prima 2	Concentracion de oleico	10.0	4.81	1.08	0.21	0.03
	Concentracion de linoleico	10.0	0.21	0.08	0.00	0.00
Materia Prima 3	Concentracion de oleico	14.0	6.24	1.64	0.11	0.04
	Concentracion de linoleico	6.0	0.10	0.01	0.00	0.00

Fig. 8

Ecuación 1

$\alpha =$

$$\alpha = \frac{\text{Concentración del ácido linoléico en la fase líquida iónica}}{\text{Concentración del ácido oleico en la fase líquida iónica}} \bigg/ \frac{\text{Concentración del ácido linoléico en la fase hidrocarburo}}{\text{Concentración del ácido oleico en la fase hidrocarburo}}$$

Fig. 9

48

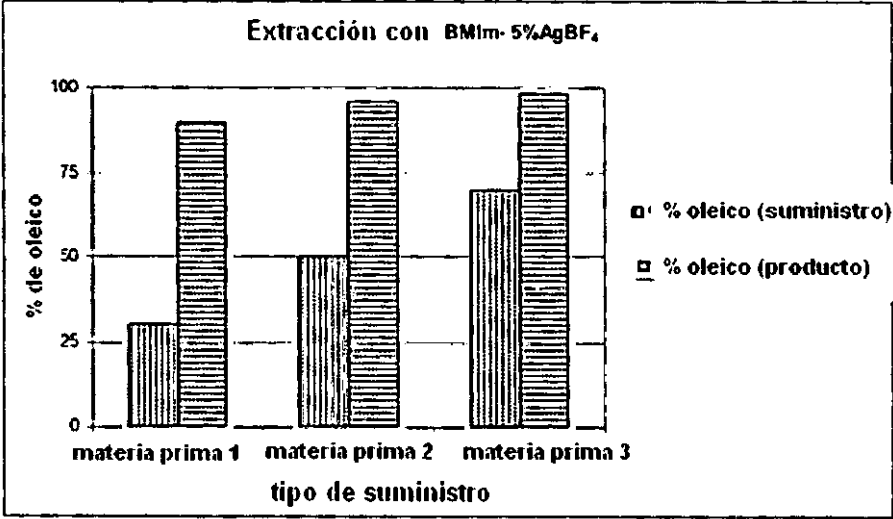


Fig. 10

H9

Tabla 4

	Capacidad (g/g de sal de Ag	Factor de Separacion $(Li_{lin}/Li_{ol})/(Hept_{lin}/Hept_{ol})$
1	0.48	36
2	0.43	43
3	0.39	48
factor de separacion reportado en la literatura ~ 5		

Fig. 11

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 125975

Bogotá D.C., Diciembre 27 de 2011 - 10:50:50

RECIBIDO DE : CASTILLO GRAU ASOCIADOS NI 8.000.987.041

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	410220156	26/12/2011	10.835.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	410220204	26/12/2011	6.948.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-179615- -00000-0000

Fecha: 2011-12-28 08:43:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 51

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Diciembre 27 de 2011 - 10:50:55

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-178615-00000-0000

Fecha: 2011-12-28 08:43:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Ene: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 51

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEI

Fecha: 2011-12-28 08:43:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 51

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒

Indicación que se solicita una PCT

☒

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☒

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐