

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 880**

51 Int. Cl.:

C11C 1/08 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10719642 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2475754**

54 Título: **Procedimiento integrado para la producción de éster metílico de Jatrofa y subproductos**

30 Prioridad:

07.09.2009 IN DE18382009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2014

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan 2, Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**GHOSH, PUSHPITO, KUMAR;
MISHRA, SANDHYA, CHANDRIKA, PRASAD;
GANDHI, MAHESH, RAMNIKLAL;
UPADHYAY, SUMESH, CHANDRA;
PAUL, PARIMAL;
ANAND, PRITPAL, SINGH;
POPAT, KIRITKUMAR, MANGALDAS;
SHRIVASTAV, ANUPAMA, VIJAYKUMAR;
MISHRA, SANJIV, KUMAR;
ONDHIYA, NEELAM;
MARU, RAMESH, DUDABHAI;
DYAL, GANGADHARAN;
BRAHMBHATT, HARSHAD;
BORICHA, VINOD;
CHAUDHARY, DOONGAR, RAM;
REBARY, BABULAL y
ZALA, KRUSHNADEVSINGH, SUKHDEVSINH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 445 880 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento integrado para la producción de éster metílico de *Jatrofa* y subproductos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento integrado mejorado de preparación de éster metílico de *Jatrofa* a partir de cápsulas de semillas completas. Más específicamente, la invención se refiere a un método de suministro con la necesidad de una recuperación de metanol en exceso a través de destilación, tratamiento de resina económico para el refinado de éster metílico y utilización de corrientes conjuntas para la preparación de briquetas de energía de densidad elevada y polímero biodegradable de polihidroxialcanoato, de una manera eficaz y económica.

Antecedentes de la invención

- 10 Se puede hacer referencia a la patente australiana nº AU-A-15448/83 sobre aceite de *Jatropha curcas* para ser usado en motores de gasolina y Diesel (asignada a Yuko Chemical Co. Ltd.). Aunque este esfuerzo fue pionero en el aprovechamiento de las ventajas del aceite de *Jatrofa*, es bien conocido por los expertos en la técnica que el aceite de la materia prima es excesivamente viscoso para ser usado en proporciones sustanciales en motores Diesel modernos de hoy día.
- 15 Se puede hacer referencia a la patente de EE.UU. nº 6.399.800 de Haas et al. y la solicitud de patente nº 2004/0102640 A1 de Brunner et al. que describen métodos relacionados para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos a través de una combinación de procedimientos de esterificación y transesterificación catalizados por ácidos y álcalis, respectivamente. No se hace ninguna mención de las invenciones que son la materia objeto de la presente solicitud.
- 20 Se puede hacer referencia también a la solicitud de patente alemana nº DE 10243700 A1 en la que el éster metílico es obtenido a partir de una gama de triglicéridos que incluyen grasa animal, usando ácido sulfúrico y catalizadores de ácido para-tolueno-sulfónico. No se hace mención de la materia objeto de la presente invención.

- 25 Se puede hacer referencia a las solicitudes de patentes de Ghosh et al. (solicitud de patente de EE.UU. número 11/00239; PCT/IN04/00329 y expedientes en fase nacional que se acompañan) en las que se describe un procedimiento integrado de producción de éster metílico de *Jatrofa* a partir de semilla completa integrado con la recuperación de subproductos. El aceite de la materia prima expulsado de la semilla es neutralizado con NaOH para reducir el contenido de ácidos grasos y seguidamente es transesterificado con KOH metanólico con 5,0-5,5 moles de metanol por mol de aceite de triglicérido, contra el requisito teórico de tres moles de metanol por mol de triglicérido. El éster metílico es posteriormente purificado mediante lavados con glicerol puro (4-5 kg por 100 kg de éster metílico) y posteriormente lavado con agua para obtener producto con una pureza > 98% y satisfacer todos los requisitos de las normas EN14214 y ASTM. La capa de glicerol en bruto es sometida a destilación para recuperar metanol, seguidamente es acidificada para recuperar K_2SO_4 y materia de tipo jabonoso y posteriormente es sometida a destilación una vez más para recuperar glicerol en forma pura, dejando una pequeña cantidad de fondo en reposo como residuo. Un inconveniente del procedimiento es que no todo el aceite es recuperado en la forma de éster metílico, siendo convertida una pequeña parte en jabón que se forma en proporción respecto al contenido de ácido graso libre y, por lo tanto, es una exigencia que el contenido de ácido graso del aceite se mantenga tan bajo como sea posible. No se hace ninguna mención de la utilización de cápsulas de semillas completas como materia de alimentación ni de ningún procedimiento exento de agua para refinar éster metílico ni ningún procedimiento para la producción de polihidroxialcanoato a partir del glicerol en bruto.
- 30
- 35

- 40 Se puede hacer referencia al artículo titulado "On Road Testing of Advanced Common Rail Diesel Vehicles with Biodiesel from the *Jatropha curcas* Plant" de S. Mandpe, S. Kadlaskar, W. Degen y S. Keppeler (2005-26-356, Proceedings of SAEINDIA Conference 2005) que narra el rendimiento de coches Mercedes de clase C accionados con el éster metílico puro preparado como mediante el procedimiento descrito por Ghosh et al en la referencia anteriormente citada.

- 45 Se puede hacer referencia al proyecto Europeo titulado "Local and Innovative Biodiesel" (Altener Contract No. 4.1030/C/02-022;

<http://www.fedarene.org/publications/projects/contract/biodiesel/horne.htm>;

- 50 Coordinador - EREN; informe por cortesía de la entidad Austrian Biofuels Institute E.V. - co-contratista), en el cual se hizo una evaluación de ésteres metílicos de todo el mundo preparados mediante agencias diferentes, usando materias de alimentación iguales o diferentes. El éster metílico de *Jatrofa* (JME-05-728) preparado como mediante el procedimiento de la invención de Ghosh et al. (documento PCT/IN04/00329; solicitud de patente de EE.UU. número 11/00239) proporcionó un mejor rendimiento del motor en términos de potencia derivada, consumo de combustible y rendimiento a largo plazo.

- 55 Se puede hacer referencia al artículo titulado "Biofuel - The little shrub that could - may be" de D. Fairless (Nature, 449, 2007, pag. 652-655) que narra la expectativa de que *Jatropha curcas* mantiene una fuente adecuada de

biodiesel.

Se puede hacer referencia al informe de la entidad IEA Bioenergy Task 40 (<http://www.city.northbay.on.ca/business/presentations/woodPellets/Global%20wood%20pellets%20market%20and%20industrv%20Nov%2007%20report.pdf>) que expone extensamente las previsiones de gránulos de biomasa como fuente de combustible y las especificaciones deseadas.

Se puede hacer referencia también al artículo titulado "Prospects for Jatropha Methyl Ester (Biodiesel) in India" de Ghosh et al. (Int. J. Environ. Stud. (Taylor & Francis, U.K.), objetivo especial sobre las opciones de futuro de la energía en India, 2007, 64, pág. 659-674) que establece la posibilidad de preparar briquetas a partir de cápsulas de semillas completas de *Jatropha curcas* después de la separación de las semillas. Sin embargo, no hay ninguna mención de ningún procedimiento a través del cual se pueden preparar estas briquetas ni de sus especificaciones.

Se puede hacer referencia al artículo titulado "Comparison of purification methods for biodiesel" de Berrios y R.L. Skelton (Chemical Engineering Journal, 2008, pag. 459- 465), en el que se describen diferentes métodos de purificación de Biodiesel. Específicamente, se hizo una valoración comparativa de lavado con agua, uso de resina de intercambio iónico y uso de silicato de magnesio como adsorbente.

Se puede hacer referencia a la patente alemana nº DE 4301686 C1 de Gross et al. que describe un procedimiento de producción de éster metílico, aceite de colza mediante un procedimiento de destilación que hace que sea un procedimiento exento de agua.

Se puede hacer referencia al artículo titulado "Refining of biodiesel by ceramic membrane separation" de Wang et al. (Fuel Processing Technology, Article in Press, 20 de diciembre de 2008), en el que se usaron membranas cerámicas con un tamaño de poros de 0,6, 0,2 y 0,1 μm en un intento de separar el jabón residual y liberar glicerol a través de un procedimiento exento de agua.

Se puede hacer referencia al sitio web de Purolite (<http://www.desmoparts.com/filters/purolite/HBD-Purolite%20Refieneration.pdf>) que menciona la resina PD206 [Purolite Application note/Purolite PD-206 Guide] que puede ser usada de dos formas: una para separar humedad, metanol y glicerol y la otra para un intercambio iónico de catalizador, sales y jabones que intercambian hidrógeno (H^+) principalmente con sodio (Na^+) del catalizador en la resina. Se describe que después de la adsorción de agua, metanol y glicerol a partir del Biodiesel, el volumen de la resina se expande hasta el doble del volumen seco de la resina. Además, hay un desgaste estimado de 10% debido a la rotura de gránulos en la primera regeneración. La rotura de gránulos y la pérdida de grupos funcionales son factores limitativos que determinan el número de veces que puede ser regenerada la PD206 y actualmente hay una necesidad de sustituir la PD206 después de 2-4 regeneraciones. Es suficiente decir que el uso de la resina sería viable solamente si el contenido de impurezas en el éster metílico está en el mínimo estricto.

Se puede hacer referencia a la patente de EE.UU. nº 5.424.467 de Bam et al. en la que se describe la purificación de éster metílico y la utilización de una capa de glicerol en bruto. Se establece en el mismo que las impurezas de mono y di-glicéridos en la capa de glicerol pueden ser convertidas en el éster metílico deseado a través de una reacción con cantidades adicionales de metanol. El metanol en la capa de glicerol es recuperado mediante destilación. No se hace ninguna mención de la recuperación de metanol a través del procedimiento de una reacción con el aceite de triglicérido que se describe en la presente invención.

Se hace referencia una vez más a las solicitudes de patentes de Ghosh et al. (solicitud de patente de EE.UU. nº 11/00239; documento PCT/IN04/00329) en la que se proporciona un método eficaz que usa cantidades muy pequeñas de glicerol puro (aproximadamente 3 kg por 100 kg de éster metílico) para lavar el éster metílico en bruto, procedimiento mediante el cual se minimizan las impurezas residuales en el éster metílico mientras que son enriquecidas en la capa de glicerol en bruto. Como consecuencia, no es necesaria la recuperación de metanol a partir de éster metílico, mientras que la recuperación de la capa de glicerol es emprendida mediante destilación. La recuperación descrita de metanol es de aproximadamente 70-80% del metanol en exceso usado. No se hace ninguna mención de cualesquiera otros métodos posibles para recuperar metanol a partir de la capa de glicerol ni se hace ninguna mención de preparar polihidroxialcanoatos (PHAs) a partir de las corrientes conjuntas de productos.

La solicitud de patente nº WO/2006/084048 se refiere generalmente a combustibles bio-diesel y, más particularmente, a un procedimiento para convertir el glicerol residual generado mediante procedimientos tradicionales de transesterificación en un componente miscible y combustible de un combustible bio-Diesel.

Se puede hacer referencia al artículo titulado "From glycerol to value-added products" de M. Pagliaro et al. (Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 4434 - 4440) en el cual se describen diversos productos derivados de glicerol, por ejemplo, propilenglicol, 1,2-propanodiol, jabones, fármacos, explosivos, detergentes, cosméticos, dihidroxi-acetona (DHA), acroeleína, epiclohidrina, combustibles de gas de síntesis, carbonato de glicerol, agentes anticongelantes, conversión catalítica en polímeros, etc. Sin embargo, no hay ninguna referencia a la producción de biopolímero (PHAs).

Se puede hacer referencia de EE.UU. nº 7.3888.034 de Goesch et al. que describe un método para producir metanol a partir del subproducto de glicerol en bruto de procedimientos de biodiesel.

Se puede hacer referencia la publicación "Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications", Vol. 1&2, A. Steinbüchel and R. H. Marchessault, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005) y la referencia en la misma, que cita una técnica anterior numerosa perteneciente a la preparación y propiedades de PHS. No se hace ninguna referencia a la propuesta de producción de PHA perteneciente a la presente invención.

5 Se puede hacer referencia al documento de G. N. M. Huijberts et al. titulado "Pseudomonas putida KT2442 cultivated on glucose accumulates poly(3-hydroxyalkanoates) consisting of saturated and unsaturated monomers" (Applied and Environmental Microbiology, Febrero de 1992, Vol. 58, Issue 2, pag. 536-544) en el que se estudió el crecimiento de una cepa recombinante de Pseudomonas putida KT2442 usando diferentes hidratos de carbono como glucosa (2%), fructosa (2% y glicerol (4%) en medio E2, produciendo PHA que tenía una composición similar de monómeros. El
10 rendimiento de PHA fue de 20,5% (p/p) con respecto al peso en seco de células.

Se puede hacer referencia al documento de Taniguchi et al. titulado "Microbial production of poly(hydroxyalkanoate)s from waste edible oils" (Green Chem. 2003, 5, pag. 545-548). El documento describe los resultados obtenidos con Ralstonia eutropha en un procedimiento de fermentación en dos fases (una para el crecimiento de cultivo y la otra para la producción de polihidroxialcanoato) que proporcionó un rendimiento máximo de PHA de 83% con respecto al
15 peso en seco de células cuando se usaron aceite de palma y manteca de cerdo. El medio de producción contenía también nutrientes/micronutrientes inorgánicos mientras que el medio de crecimiento contenía un nutriente que es costoso.

Se puede hacer referencia al documento de investigación de R. D. Ashby et al. titulado "Bacterial poly(hydroxyalkanoate) polymer production from the biodiesel co-product stream." (Journal of Polymers and the Environment, 2004, volume 12, pag. 105-112) en el que se usaron Pseudomonas oleovorans y Pseudomonas
20 corrugata para la producción de PHA a partir de una corriente conjunta de productos de producción de biodiesel basada en soja (CSBP) que contenía glicerol, jabones de ácidos grasos y ésteres metílicos de ácidos grasos residuales a una concentración de 1% a 5% en un procedimiento de fermentación en dos fases. La corriente conjunta de productos alcalinos (pH 13) se neutralizó con HCl 1 N a pH 7 antes de ser usada como sustrato. Las bacterias se hicieron crecer inicialmente en caldo de cultivo de Luria-Bertani (LB), que comprende diversos constituyentes costosos que incluyen peptona y posteriormente las células fueron transferidas al medio de
25 producción que contenía la corriente conjunta de productos neutralizados y nutrientes/micronutrientes adicionales. La productividad de polímero de las células fue de solamente 42% de peso en seco de células (CDW) con Pseudomonas corrugata mientras que el rendimiento de polímero con respecto a glicerol fue < 5% incluso bajo condiciones optimizadas. Estas condiciones incluyen el uso de medio especiales enriquecidos con nutrientes costosos.

Se puede hacer referencia al documento de investigación de E. J. Bormann and M. Roth, titulado "The production of polyhydroxybutyrate by Methylobacterium rhodesianum and Ralstonia eutropha in media containing glycerol and casein hydrolysates" (Biotechnology Letters, 1999, Volume 21, pag. 1059-1063) en el que la producción de
35 polihidroxibutirato (PHB) mediante estas bacterias se hizo en medio que contenía glicerol combinado con caseína-peptona o casaminoácidos. El glicerol se usó a una concentración de 2,5%, 5% y 7,5%. El rendimiento de polímero se informó que era de 17% (p/p) con respecto al glicerol, mientras que el contenido de polímero como porcentaje de peso en seco de células era de $39 \pm 6\%$.

Se puede hacer referencia al documento de investigación de Koller M., et al. titulado "Production of polyhydroxyalkanoates from agricultural waste and surplus materials" (Biomacromolecules, 2005, Volume 6, pag. 561-565) en el que se obtuvo polihidroxialcanoato a partir de hidrolizado de suero (0,55 %) y fase líquida de glicerol (1,6%) complementada con harina de carne y hueso mediante un organismo osmofílico. El rendimiento de PHA con respecto a glicerol fue de 23% y el polímero tenía un peso molecular de 253 kDa y exotermias de fusión a 128°C y
40 139°C.

45 Se puede hacer referencia al documento de Ito et al. (J. Bioscience & Bioengineering, 2005, 100, pag. 260-265) que describe la producción bioquímica de hidrógeno y etanol a partir de residuos que contienen glicerol extraídos después de un procedimiento de fabricación biodiesel. Se informa que la actividad bioquímica es mucho más baja que con glicerol puro debido a la presencia de contenido elevado de sales en los residuos.

50 Será evidente a partir de la técnica anterior que no ha sido descrito ningún procedimiento económico para la producción de PHA a partir de corrientes conjuntas de productos de biodiesel incluso haciendo uso de co-nutrientes costosos y procedimientos engorrosos de 2 etapas en que el rendimiento de PHA con respecto al peso en seco de células se informa que es generalmente < 50%. La técnica anterior expone también que el intento de usar residuos que contienen glicerol condujo a una productividad bioquímica mucho más baja que el glicerol puro que está asociado a la presencia de contenidos elevados de sal. La presente invención busca superar todas estas limitaciones básicas y desarrollar un nuevo procedimiento simplificado y económico para producir PHA a partir de una corriente conjunta de productos de glicerol de un procedimiento de éster metílico partiendo de una cápsula de semilla completa de Jatrofa. Otras diversas mejoras asociadas en el procedimiento como (i) una mejor utilización de residuos problemáticos, particularmente lodo de aceite generado durante la expulsión mecánica de aceite y productos de cola en reposo del procedimiento de destilación de glicerol, (ii) solución alternativa a la destilación de metanol a partir de una capa de glicerol en bruto y (iii) tratamiento de resina económico de éster metílico lavado con
60

glicerol, forman parte también de la presente invención.

Objetos de la invención

El principal objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado e integrado para la preparación de éster metílico de ácidos grasos (Biodiesel) a partir de semillas completas de *Jatropha curcas*.

- 5 Otro objeto de la presente invención es producir Biodiesel con un menor aporte de energía y una extracción nula de efluentes.

Otro objeto es mostrar que un 90% del metanol en exceso de 0,58 equivalentes moles y casi la totalidad del catalizador de KOH en el procedimiento de transesterificación están confinados en la capa de glicerol a través del procedimiento de lavado con glicerol descrito en la técnica anterior.

- 10 Otro objeto es mostrar que, como los iones de potasio y sodio están presentes solamente en cantidades residuales en la capa de éster metílico después del lavado con glicerol, puede ser práctico separar las cantidades residuales de estos cationes a través de un tratamiento con una resina de intercambio iónico y llevar así sus concentraciones hasta los niveles demandados especificados.

Otro objeto es proveer la necesidad de destilación de metanol para su recuperación.

- 15 Otro objeto es recoger un 70-90% del metanol en la capa de glicerol a través de reacciones secuenciales con cantidades adicionales de aceite de triglicéridos.

Otro objeto es utilizar el glicerol en bruto después de la recogida de metanol como una fuente de carbono y nutrientes en medios de crecimiento y producción para la síntesis microbiana de polímero de polihidroxialcanoato biodegradable de una manera económica.

- 20 Otro objeto es utilizar la torta obtenida después de la extracción de semillas de Jatrofa como una fuente de aminoácidos y otros nutrientes en el medio de crecimiento y suministrar así medios costosos como medio B de King y medio marino de Zobell.

- 25 Otro objeto es mostrar que las impurezas tóxicas como ésteres de Forbol y curcina que se indica que están presentes en la torta de aceite no obstaculicen la producción de PHA en los procedimientos de la presente invención.

Otro objeto es demostrar la producción eficaz de polímero de PHA que tiene propiedades físico-químicas similares a las del PHA estándar.

- 30 Otro objeto es mostrar que un material aislado bacteriano marino (analogía de secuencias de 99,63% con *Halomonas hydrothermalis*) del mar arábigo proporciona un rendimiento de 75% de PHA con respecto al peso en seco de células inoculando el cultivo directamente en un medio que contiene la capa de glicerol en bruto alcalino y el hidrolizado derivado de la torta de Jatrofa desprovista de aceite y sin usar ningún otro nutriente/micronutrientes y sin otra intervención como rociado, ajuste del pH, control de la temperatura, etc.

Otro objeto es conseguir esta producción de PHA de una manera lo más simple y barata en el período de tiempo más corto posible.

- 35 En el (o los) dibujo(s) que se acompaña(n) en esta memoria descriptiva

La Figura 1 representa la vista esquemática de la preparación de éster metílico y productos asociados a partir de cápsulas de semillas competas de *Jatropha curcas* para la presente invención.

La Figura 2 representa el gráfico de calibración del contenido de metanol en el glicerol empleado para la estimación de metanol en capas de glicerol en bruto (ejemplos 5-8, en que el ejemplo 8 describe la metodología analítica).

- 40 La Figura 3 representa el gráfico de calibración del contenido de metanol en éster metílico (ejemplos 5-8, en que el ejemplo 8 describe la metodología analítica).

La Figura 4 representa el gráfico de calibración para los residuos de sodio en el éster metílico (ejemplos 7 y 10, en que este último describe la metodología analítica).

- 45 La Figura 5 representa el gráfico de calibración para los restos de potasio en el éster metílico (Ejemplos 7 y 10, en que este último describe la metodología analítica).

La Figura 6 representa el perfil calorimétrico de exploración diferencial del PHA producido mediante el procedimiento del ejemplo 12.1

La Figura 7 representa el perfil calorimétrico de exploración diferencial de PHA producido mediante el procedimiento del ejemplo 13.3.

Sumario de la invención

Consecuentemente, la presente invención proporciona un procedimiento integrado para la preparación de éster metílico de Jatrofa (JME) y subproductos a partir de semillas encapsuladas de Jatrofa que contienen 1,06% de ácidos grasos libres (FFA) y dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 5 (i) descortezar mecánicamente semillas encapsuladas de Jatrofa en una máquina descortezadora para obtener cortezas de Jatrofa y semillas de Jatrofa.
- (ii) expulsar aceite de Jatrofa, torta de aceite de Jatrofa que tiene 4-6% de nitrógeno y un lodo de aceite residual de las semillas de Jatrofa obtenidas en la etapa (i), usando un expulsor de aceite;
- (iii) neutralizar el aceite de Jatrofa obtenido en la etapa (ii) con una base;
- 10 (iv) transesterificar una parte del aceite de Jatrofa neutralizado obtenido en la etapa (iii) con un alcohol y una base con agitación durante 10 a 20 minutos y separar la capa de glicerol en bruto GL1 y el éster metílico de Jatrofa (JME) en bruto;
- (v) lavar el JME en bruto obtenido en la etapa (iv) tres veces con la capa de glicerol puro para separar tres capas de glicerol impuro GL2, GL3 y GL4 que contienen metanol y KOH para obtener JME-G₃W lavado con glicerol;
- 15 (vi) purificar el JME-G₃W obtenido en la etapa (v) para separar impurezas de metales alcalinos;
- (vii) tratar parte del aceite neutralizado restante obtenido en la etapa (iii) con las capas de glicerol GL5 (GL1+GL2+GL3) obtenidas en la etapa (iv) y (v) para obtener JME y la capa de glicerol GL6;
- (viii) separar JME y la capa de glicerol GL6 obtenidos en la etapa (vii);
- (ix) tratar la capa de glicerol GL6 obtenida en la etapa (viii) con la parte restante de aceite neutralizado para la recogida de metanol y para obtener JME y la capa de glicerol GL7;
- 20 (x) separar JME y la capa de glicerol GL7 obtenidos en la etapa (ix);
- (xi) usar la capa de glicerol GL7 obtenida en la etapa (x) directamente para la producción de polihidroxialcanoatos (PHAs) o para la neutralización del álcali con ácido sulfúrico para obtener glicerol puro y GL8 de cola en reposo;
- 25 (xii) combinar el JME-G₃W obtenido en la etapa (vi) y el JME obtenido en la etapa (viii) y (x) para obtener éster metílico combinado; y
- (xiii) transesterificar el éster metílico combinado obtenido en la etapa (xii) con KOH metanólico para producir éster metílico de Jatrofa puro (Biodiesel) que tiene un glicerol total de 0,088% y un glicerol libre de 0,005%.
- 30 En una realización de la presente invención, la presente invención proporciona un procedimiento integrado para la preparación de subproductos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- a. formar briquetas de cortezas de Jatrofa obtenidas en la etapa (i) en una máquina de formación de briquetas con la adición de lodo de aceite residual obtenido en la etapa (ii) para obtener briquetas de Jatrofa con una densidad de 1,05-1,10 g/cm³ como subproducto;
- 35 b. hidrolizar la torta de aceite de Jatrofa que tiene 4-6% de nitrógeno obtenida en la etapa (ii) con H₃PO₄ y H₂SO₄ para obtener un hidrolizado de torta de aceite de Jatrofa (JOCH) como subproducto.
- Todavía, en otra realización de la presente invención, las cápsulas de semillas completas secadas al sol mejoran las características de mantenimiento y el aceite tiene un contenido de ácidos grasos libres de solamente 0,5-2,0% cuando las semillas son encapsuladas, aumentando así el rendimiento de éster metílico.
- 40 Todavía, en otra realización de la presente invención en la que el descortezado se hizo en una máquina descortezadora especialmente diseñada que comprende (i) un rompedor de cápsulas que consiste en un tambor rotatorio que rompe las cortezas abiertas mediante desgaste con una superficie estacionaria sin deteriorar las semillas (ii) tamizar por vibración en inclinación para separar las semillas de las cortezas y dirigir las semillas para que se desplacen en dirección opuesta a las cortezas y (iii) usar un ventilador para separar por soplado las cortezas que son recogidas separadamente sin pérdida de semillas en las cortezas.
- 45 Todavía, en otra realización de la presente invención, se selecciona una base entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, más preferentemente hidróxido de potasio.
- Todavía, en otra realización de la presente invención, se selecciona un alcohol entre el grupo que consiste en metanol o etanol, más preferentemente metanol.

Todavía, en otra realización de la presente invención, la capa de JME-G₃W se purifica usando una resina de intercambio catiónico macroporosa para separar impurezas de metales alcalinos.

Todavía, en otra realización de la presente invención, se prepara una resina de intercambio catiónico macroporosa usando copolímeros de estireno-divinilbenceno y ácido sulfúrico.

- 5 Todavía, en otra realización de la presente invención, se prepara copolímero de etileno-divinilbenceno mediante polimerización en suspensión de estireno usando alcohol cetílico como agente porosogénico.

10 Todavía, en otra realización de la presente invención, la capa de JME-G₃W sometida a tratamiento con la resina tiene un nivel máximo de impurezas de [Na⁺] y [K⁺] de 15-30 ppm a < 0,5 ppm, un nivel de impureza de metanol de 0,4-0,6% (p/p), un nivel de humedad de 500-1500 ppm, un contenido total de glicerol de 0,2-0,3% (p/p) y un contenido de ácidos grasos libres inferiores de 0,15-0,25% (p/p).

Todavía, en otra realización de la presente invención, el producto de cola en reposo se define como el residuo que queda después de un ciclo satisfactorio, que consiste principalmente en sólidos y líquidos libres que no tienen utilidad en términos de disolvente/producto destilable adicional.

15 Todavía, en otra realización de la presente invención, la formación de briquetas se hizo en una máquina de formación de briquetas que comprende (i) un alimentador de husillos inclinado, (ii) un dispositivo mezclador equipado con agitador y con abertura para aditivos de alimentación (iii) un sistema de compresión que consiste en una matriz para moldear la briqueta y un sistema hidráulico para generar una presión elevada para la compactación y (iv) un sistema transportador de briquetas para enfriar la briqueta formada.

20 Todavía, en otra realización de la presente invención, las cortezas obtenidas tenían una densidad aparente de 0,08 g/cm³ y una potencia calorífica de 3.700 kcal/kg.

Todavía, en otra realización de la presente invención, las etapas anteriores pueden ser igualmente aplicadas a una diversidad de aceites de triglicéridos.

Descripción detallada de la invención

25 El objeto de la presente invención es llevar a cabo una mejora global en el procedimiento de producción de éster metílico de Jatrofa con una máxima atención a la producción descentralizada empleando operaciones unitarias sencillas. Tradicionalmente, los granjeros descortezan el fruto completo secado, pero esto conduce a la no utilización de las cortezas y, consecuentemente el precio de las semillas es superior porque el coste se aplica solamente a las semillas, aparte del coste laboral dedicado al descortezado de los frutos. En el transcurso de la invención se encontró también que era ventajoso dejar las semillas encapsuladas y la corteza proporciona una
30 segunda capa de protección que protege las características de la semilla del aceite además de mantenerlas limpias. Esto es especialmente importante cuando el éster metílico es obtenido a través de catálisis básica, ya que el ácido graso en exceso tiene que ser eliminado a través de una neutralización que conduce a una disminución del rendimiento de éster metílico. Por lo tanto, es imperativo disponer máquinas que puedan descortezar mecánicamente las cápsulas secadas al sol de una manera tal que se obtengan las semillas intactas y limpiamente separadas de las cortezas y que estas semillas sean usadas poco después. Además, como las cortezas son
35 recogidas ahora en un único punto, hay una fuerte motivación para asegurar que estas cortezas, que tienen una densidad aparente de solamente 0,08 g/cm³ y una potencia calorífica de 3700 kcal/kg, puedan ser conformadas en briquetas de forma que sea fácil transportarlas y la población rural pueda usarlas directamente en lugar de madera para el fuego o alternativas más costosas. Nuevamente, hay una motivación para asegurar que se dispongan procedimientos adecuados que permitan el nivel deseado de compactación de las cortezas vacías en forma de briquetas robustas que proporcionen una elevada densidad energética. Estas dos operaciones son satisfactoriamente descritas en la presente invención, haciendo un buen uso de pequeñas cantidades de aceite residual generado durante la expulsión mecánica de aceite de las semillas y haciendo uso también de una pequeña parte de la torta desaceitada para producir briquetas que tienen una densidad de 1,05-1,15 g/cm³ y una potencia
45 calorífica de aproximadamente 4.000 kcal/kg según las especificaciones deseadas.

Aunque lo mejor de la técnica anterior describe procedimientos muy eficaces de transesterificación y post-transesterificación de éster metílico de Jatrofa, y el uso de metanol es también comparativamente bajo (solamente 0,55-0,75 exceso de equivalente en moles), no obstante es importante que este metanol sea recuperado hasta la máxima medida posible. El procedimiento de lavado con glicerol para purificar el éster metílico descrito en la técnica anterior deja muy poca cantidad del metanol en el éster metílico; en lugar de esto, es confinado hasta una medida de 90-95% en la capa de glicerol. Como el éster metílico después del lavado con glicerol tiene también niveles extremadamente bajos de catalizador alcalino residual, según se confirma a través de mediciones cromatográficas en el transcurso de la invención, surge también la cuestión de si es en absoluto necesario un lavado con agua del éster metílico. En lugar de ello, se describe un procedimiento en seco basado en el uso de una resina de intercambio iónico. Lo que hace el procedimiento de la presente invención es el hecho de que el contenido en la resina es extremadamente bajo y, por lo tanto, pueden ser tratadas cantidades sustanciales del éster metílico con volúmenes de lecho pequeños de resina sin una regeneración.

Con respecto a la capa de glicerol en bruto, surge la cuestión de cual es el nivel más elevado de simplificación posible en su uso eficaz. Como se describe en la presente invención, si el metanol en exceso en la capa de glicerol puede ser separado por medios simples, entonces el resto de la masa puede ser utilizada directamente para la preparación de polihidroxicanoatos de una manera simple y económica. La cuestión surgió posteriormente considerando si la destilación de metanol a partir de la capa de glicerol, que supone pérdidas considerables salvo que se proporcione una unidad de enfriamiento, es la única opción. Como se describe en la presente invención, la absorción inversa de metanol en una tanda reciente de aceite de Jatrofa es factible hasta la medida de que un 80-95% del metanol puede ser ventajosamente utilizado de esta manera. Esto es porque la capa de glicerol contiene también catalizador de álcali parcialmente activo (KOH) y, por lo tanto, tiene todos los ingredientes para favorecer en alguna medida la formación de éster metílico una vez que es añadido aceite de nueva aportación y se proporciona una agitación adecuada. Sin embargo, las cantidades de metanol y catalizador no son adecuadas para realizar un éster metílico perfecto y esta etapa va seguida de una segunda operación que hace posible que se produzca este éster puro con < 0,15% (p/p de glicerol total). El resultado neto es la realización de una capa de glicerol con agotamiento de metanol y un recorte en el uso de metanol en la segunda etapa, de forma que el requisito global de metanol en exceso en forma no recuperable es <0,15 equivalentes moles sin ninguna etapa de destilación y sin comprometer de ninguna manera la calidad del éster metílico.

Una vez que es retirado el metanol, la capa de glicerol demuestra ser una fuente excelente de nutrientes para una producción eficaz y económica de polihidroxicanoato mediante un cultivo bacteriano marino aislado en el transcurso de la invención. El hidrolizado producido a partir de la tarta desaceitada de Jatrofa obtenido a través de una extracción reactiva con ácido fosfórico/ácido sulfúrico caliente se muestra que es un acompañante complementario ideal para el glicerol en bruto, proporcionando ambos conjuntamente los nutrientes requeridos para la producción de PHA por medio del cultivo bacteriano marino sin ningún control deliberado de la temperatura. Los dos juntos ayudan también a neutralizarse (ácido-base) uno a otro en alguna medida, haciendo bajar así el coste de la neutralización. Hay varias invenciones adicionales como llevar el procedimiento normal de dos fases a una etapa única, suministrar conjuntamente todos los nutrientes/micronutrientes derivando los tampones de fosfatos esenciales y elementos esenciales del hidrolizado y la capa de glicerol junto con carbono y nitrógeno. En un funcionamiento descentralizado, cuando esta instalación se establezca en las proximidades de campos agrícolas, la materia sobrenadante después de la recuperación de la biomasa cultivable puede ser dispuesta directamente en el campo para la fertilización del terreno o puede ser usada incluso como una pulverización foliar.

Aunque una gran fracción de la capa de glicerol puede ser utilizada de esta manera, una pequeña fracción de la capa de glicerol es necesaria para recuperar glicerol puro (2-4 kg por 100 kg de éster metílico) esencial para la etapa crítica de lavado con glicerol. Está demostrado adicionalmente que el producto de cola en reposo que permanece en reposo después de la recuperación de glicerol es un nutriente igualmente eficaz y favorecedor de la producción de PHA por un cultivo bacteriano del terreno, siendo la eficacia de producción casi dos veces mayor que con glicerol puro. Por tanto, el residuo problemático se encuentra que es una fuente ideal de nutrientes. El PHA obtenido mediante este procedimiento tiene un índice de polidispersidad bajo de 1,46, mientras que exhibe un modelo RMN similar al del PHA estándar.

El producto de cola en reposo puede ser usado también en combinación con el glicerol en bruto restante, evitando así la necesidad de dos operaciones separadas y hacer uso de MTCC 5345 en esta composición.

Todas estas invenciones tomadas conjuntamente conducen a un procedimiento integrado mejorado de producción de éster metílico a partir de cápsulas de semillas completas secadas al sol de *Jatropha curcas* con una utilización provechosa de corrientes conjuntas de productos. El esquema integrado de la presente invención se muestra en la Figura 1.

Características inventivas:

(i) establecer que la cápsula de semilla completa ayuda a mantener la calidad del aceite mejor que las semillas descortezadas en términos de contenido de ácidos grasos libres

(ii) utilizar la pequeña cantidad de aceite residual en la forma de un lodo, que es inevitablemente generado durante el procedimiento de expulsión mecánica y provoca problemas de desecho, para producir briquetas más densas y más fuertes a partir de las cortezas vacías mientras se aumenta también la potencia calorífica de las briquetas.

(iii) reconocer adicionalmente que una parte de la torta desaceitada puede ser usada para preparar briquetas mejores que las obtenidas con las cortezas solas.

(iv) hacer reaccionar la capa de glicerol que contiene catalizador parcialmente activo y el metanol en exceso tomado de la transesterificación con cantidad adicional de aceite de Jatrofa refinado en dos fases para retirar 70-90% de este metanol. La mezcla de aceite/éster metílico se hace reaccionar adicionalmente a continuación con álcali y metanol de forma que los aceites sin reaccionar y parcialmente reaccionados se conviertan completamente en éster metílico, y este ciclo de recogida de metanol a partir de la capa de glicerol seguido de transesterificación a un producto perfecto es repetido continuamente para proveer una destilación de metanol a partir de la capa de glicerol en bruto.

(v) determinar que el procedimiento de lavado con glicerol separa casi todo el catalizador agotado de la capa de éster metílico y reconocer posteriormente que puede ser una propuesta atractiva someter la capa de éster metílico lavado con glicerol a un tratamiento con resina de intercambio catiónico para conseguir los niveles sub-ppm deseados de impurezas de sodio y potasio sin necesidad de un lavado con agua, mientras se asegura que grandes cantidades de éster metílico pueden ser tratadas con un volumen de lecho mínimo de resina.

(vi) dividir la capa de glicerol en bruto agotada en metanol en una relación volumétrica 1:3 y recuperar glicerol destilado de la fracción más pequeña después de un tratamiento, de forma que se pueda reutilizar en una tanda posterior de lavado con glicerol, como se describe en la técnica anterior.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no deben ser concebidos como una limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Una bolsa de yute que contenía 50 kg de cápsulas de semillas de Jatrofa secadas al sol que tenían tres meses de antigüedad se cortó para abrirla y se encontró que, aunque la mayoría de las cápsulas estaban intactas, algunas cápsulas se habían roto y las semillas habían salido. Se recogieron 50-100 g de estas semillas al azar y se trituraron en forma de polvo y se tomaron 25 g para una extracción Soxhle usando n-hexano. Las semillas se separaron también de las cápsulas intactas tomadas en muestras al azar y se sometieron a una extracción similar. Se encontró que las semillas expuestas tenían un contenido de ácidos grasos libres (FFA) de 3,68 % (p/p) mientras que las semillas encapsuladas mostraron un contenido de FFA de 1,06%. Se abrió otra bolsa y se llevó la toma de muestras como anteriormente. Las semillas expuestas y encapsuladas proporcionaron valores de FFA de 2,46% y 1,09%, respectivamente, es decir, las dos observaciones fueron similares, sugiriendo que las cápsulas de semillas completas conservan mejor el aceite. Como un FFA superior reduce el rendimiento de éster metílico como en la técnica anterior o por transesterificación con catalizador álcali, este ejemplo enseña que es mejor dejar las semillas en forma encapsulada y descortezar las semillas justo antes de preparar el éster metílico.

Ejemplo 2

Las cápsulas de semillas completas del ejemplo 1 anterior fueron mecánicamente descortezadas en una máquina especialmente diseñada. La máquina de 1 tonelada por hora (cápsula TPH) compuesta por (a) un rompedor de cápsulas que consistía en un tambor rotatorio que rompe las cortezas abiertas por desgaste con una superficie estacionaria sin deteriorar las semillas, (b) una vibración en inclinación tamiza las semillas separadas de las cortezas y dirige las semillas para que se desplacen en dirección opuesta a las cortezas, y (iii) un soplador que se para por soplado las cortezas que son recogidas separadamente sin pérdida de semillas en las cortezas. El aceite fue expulsado mecánicamente de las semillas completas mientras que las cortezas fueron sometidas a formación de briquetas en una máquina especialmente diseñada. Se prepararon briquetas en una máquina de preparación de 0,5 TPH de briquetas que comprendía (a) un alimentador de husillos inclinado, (b) un dispositivo de mezcla equipado con agitador y con una abertura para alimentar los aditivos, (c) un sistema de compresión que consistía en una matriz para moldear la briqueta y un sistema hidráulico para generar una presión elevada para la compactación y (d) un sistema de traslado de briquetas que enfríe también la briqueta formada. Se encontró que las briquetas eran frágiles pero tras añadir el lodo de aceite residual generado en el procedimiento de expulsión mecánica de aceite en las cortezas, las briquetas se hacían más robustas y tenían una densidad de 1,07-1,15 g/cm³ y una potencia calorífica mayor que 3.700 kcal/kg registrado para cortezas vacías sin esta adición de aceite. Las briquetas obtenidas tenían unas dimensiones de 6 cm de diámetro y 14 cm de longitud.

Ejemplo 3

El aceite de Jatrofa expulsado en el ejemplo 2 anterior fue neutralizado con NaOH acuoso para disminuir el contenido de ácidos grasos libres (FFA) hasta 0,12% (p/p). Se tomaron conjuntamente 64,5 g de MeOH (1,58 equivalentes moles) y 8,33 g de KOH y se añadieron a 370 g de aceite de Jatrofa neutralizado en un matraz de fondo redondo y el contenido se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente con agitación elevada para efectuar la transesterificación. La capa de glicerol en bruto que pesaba 63,87 g se separó y la capa de éster metílico se lavó seguidamente tres veces con 5,53 g, 5,76 g y 5,56 g de glicerol puro sucesivamente y estos lavados generaron 11,69 g, 7,10 g y 6,29 g de glicerol (con metanol y KOH como impurezas) respectivamente. En la etapa 2, el glicerol en bruto y los dos primeros lavados se combinaron y la capa combinada que contenía 16,01 g de metanol se hizo reaccionar nuevamente con 300 g de aceite de Jatrofa neutralizado bajo condiciones de agitación a 100-300 rpm (agitador de álabes) de tipo paletas durante 2 h. Las dos capas se separaron nuevamente y la capa de glicerol se trató una vez más con 70 g de aceite neutralizado adicional bajo agitación elevada vigorosa durante 2 h. La capa de glicerol agotada que contenía 3,15 g de metanol, es decir, un 80,3 % del metanol en la capa de glicerol, pudo ser recogida a través de este procedimiento. Las capas de éster metílico en bruto obtenidas en la etapa 2 fueron tratadas con cantidades adicionales de KOH metanólico (63,6 g de MeOH y 8,2 de KOH) y posteriormente se lavaron con glicerol como en la etapa 1, seguido de un lavado con agua. La producción de éster metílico combinado de las dos etapas fue de 710 g (95,9% de rendimiento con respecto al aceite neutralizado total recogido) mientras que el glicerol total y los índices de glicerol libre fueron 0,10% (p/p) y 0,01% (p/p), respectivamente. Las capas de glicerol obtenidas en la etapa 2 pudieron ser tratadas con aceite neutralizado de una forma similar para recoger

metanol. Este ejemplo expone el modo de recoger metanol a partir de la capa de glicerol en bruto y proveer así la destilación de metanol.

Ejemplo 4

5 El experimento del ejemplo 3 se realizó a escala mil veces en la planta piloto. Se recogieron 740 g de aceite neutralizado. La mitad del aceite fue transesterificado en una única etapa a través de una reacción con solución de KOH metanólico (KOH (78,8% de pureza) 8,3 kg; metanol 64,5 kg (1,58 equivalentes moles)] bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos en el reactor II de la figura 1. La capa de glicerol (GL1) se separó y pesaba 79,55 kg. La capa de éster metílico (JME en bruto) fue seguidamente tratada tres veces con 5,55 kg cada una de glicerol y las capas de glicerol se separaron cada vez, siendo hecha la separación final mediante el uso de una supercentrifugadora. Las capas de lavado con glicerol separado pesaban 11,28 kg (GL2), 8,06 kg (GL3) y 6,11 kg (GL4), respectivamente. El resto de metanol, KOH y k global para esta fase se muestra en la Tabla 1 siguiente. Se puede observar a partir de los datos que un 89,3% del metanol en exceso recogido acaba en las capas de glicerol (GL1-GL4) y esto constituye, por lo tanto, una buena oportunidad para recuperar este metanol en exceso a partir de las capas de glicerol sin recurrir a destilación, mediante el método de la presente invención. Una parte de la capa de glicerol-éster metílico lavado (denominada JME-G₃W) fue posteriormente tratada con una resina de intercambio iónico para eliminar el álcali residual, como se describe con posterioridad, mientras que la parte restante fue tratada como en la técnica anterior para proporcionar éster metílico puro que tenía un glicerol total de 0,12% y glicerol libre de 0,01%.

Tabla 1

Balance de MeOH y K para transesterificación-lavado con glicerol de una primera tanda de 370 kg de aceite de Jatrofa refinado del ejemplo 1					
Muestra nº	Identidad	Metanol/kg	K (mediante fotómetro de llama)/kg	KOH teórico extrapolado basado en K/kg	KOH real mediante titulación/kg
1	GL1	19,07	5,43	7,79	3,67
2	GL2GL3	0,83	0,10	0,15	0,11
3	GL4	0,45	0,02	0,03	0,02
4	JME-G ₃ W	0,24	-	-	0,01
5	Total	2,54	0,006 (mediante IC de lavado con agua)		
6	Esperado (basado en un exceso de 0,58 equivalentes moles)	23,13			
7		23,68			

20 Metanol añadido = 64,50 Kg y KOH añadido = 8,33 Kg (78% de alcalinidad mediante titulación)

El metanol esperado que se consuma en la formación de biodiesel = 40,82 kg

Por tanto deben permanecer 23,68 kg. Estimado mediante experimentación: 23,13 kg

25 Las capas de glicerol GL1, GL2 y GL3 anteriores fueron combinadas (denominada como GL5) y el peso total fue de 98,89 kg. Esta fue seguidamente recogida de forma conjunta con 300 kg adicionales de aceite de Jatrofa neutralizado del ejemplo 3 y el contenido fue sometido a agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 2 horas en el reactor I de la Figura 1. Las dos capas se dejaron separar y el éster metílico en bruto se separó por decantación en el reactor II para una transesterificación adicional. La capa de glicerol (GL6) en el reactor se hizo reaccionar una vez más con los 70 kg restantes de aceite de Jatrofa refinado del ejemplo 3 y las dos capas se dejaron separar y la capa de éster metílico se separó por decantación de la parte superior y se añadió al reactor II que ya contenía la primera tanda de éster metílico en bruto. Como se puede observar a partir de la tabla 2 siguiente, el análisis de la capa de glicerol resultante (GL7) mostraba que un 71,3 % del metanol en GL5 fue recogido mediante tratamiento con las dos tandas de aceite. Las capas combinadas de éster metílico en bruto fueron posteriormente tratados una vez más con KOH metanólico [KOH(78,8% de pureza) 8,33 kg; metanol 64,5 kg (1,58 equivalentes moles)] en el reactor II y fueron sometidas a lavado con glicerol seguido de lavado con agua para producir éster metílico puro que tenía 0,088% de glicerol total y 0,005% de glicerol libre. El glicerol en bruto junto con líquidos de lavado pueden ser tratados una vez más con aceite para recoger el metanol como se expuso con

35

anterioridad. El ejemplo expone que el procedimiento de recogida de metanol a partir de glicerol en bruto puede ser llevado a escala. Los datos de la tabla 2 exponen adicionalmente que una fracción del KOH en la capa de glicerol es también recogida.

Tabla 2

Identidad	Peso de la capa de glicerol (kg)	MeOH (kg)	K (mediante fotómetro de llama) /kg	KOH teórico extrapolado basado en K/kg	KOH real mediante titulación/kg
GL5	98,89	20,35	5,55	7,97	3,80
GL6	96	9,09	5,23	7,51	3,14
GL7	90	5,83	4,74	6,81	2,34

- 5 Se puede apreciar que aunque en el ejemplo anterior el éster metílico en bruto obtenido después de una reacción con GL5 fue tratado una vez más con 1,58 equivalentes moles de metanol, es posible sustraer el metanol recogido mediante la capa de éster metílico en bruto para mantener una relación en moles global de 1,58 de metanol respecto a aceite neutralizado, como se demuestra en el Ejemplo 6 posterior.

Ejemplo 5

- 10 Se preparó JOCH como sigue: 100 g de torta de aceite de Jatrofa que tenía 4-6% de nitrógeno, obtenido después de expulsar aceite mecánicamente a partir de la semilla completa de los ejemplos 3 y 4, se recogieron en un matraz cónico y se añadieron 350 ml de una solución ácida que contenía una mezcla de H_3PO_4 8 N y H_2SO_4 8 N y H_2SO_4 2 N. El matraz (sin tapón) se mantuvo en una placa caliente a 100°C durante cinco horas. Después de esto se enfrió a temperatura ambiente. La suspensión fue seguidamente neutralizada con 330 ml de una solución que contenía 148 g de KOH (la neutralización se puede efectuar también con GL7 alcalino) a la que se añadieron también 19,1 g de $Mg(OH)_2$ sólido. Esto se hizo para producir sales que tienen una acción tamponante y para contribuir también al valor nutritivo del hidrolizado. Después de que el contenido fue filtrado a vacío en un embudo Buchner (papel de filtro Whatman N° 40). El pH se ajustó en el intervalo de 5,5-8,5. El contenido de carbono en el hidrolizado era de 2,31% (p/v) y el contenido de nitrógeno unido era de 0,48% (p/v). La torta de aceite de Jatrofa que tenía 4-6% (p/p) de N fue tratada con solución acuosa ácida de H_3PO_4/H_2SO_4 .

Ejemplo 6

- 25 Se repitió el experimento del ejemplo 4 con la excepción que después del tratamiento de la segunda tanda de aceite con GL4, las capas combinadas que sumaban aproximadamente 370 kg se hicieron reaccionar con 8,33 kg de KOH, como anteriormente, pero con solamente 50,57 kg de metanol en lugar de los 64,5 kg usados en el ejemplo 4, de forma que la cantidad total de metanol, es decir, metanol recogido de GL4 + metanol añadido es igual aproximadamente a 64,5 kg (1,58 equivalentes moles) usados para la primera tanda de 370 kg. Se obtuvieron 344,8 kg de éster metílico en la primera etapa que tenía 0,075% de glicerol total y 0,01% de glicerol libre y se obtuvieron 339 kg de éster metílico en la siguiente etapa que tenía 0,17% de glicerol total y 0,02% de glicerol libre. Este ejemplo expone la reducción real del uso de metanol además de la ventaja de evitar la destilación de metanol. Como el metanol sería recuperado una vez más a partir de la capa de glicerol en bruto, el uso neto de metanol es de 1,22 equivalentes con respecto al éster metílico, sin ninguna recuperación a través de destilación, que suponen 2,66 kg de metanol no recuperable por 100 kg de éster metílico refinado producido.

Ejemplo 7

- 35 Como se puede observar a partir del ejemplo 4 anterior, el lavado con glicerol de la capa de éster metílico separa el catalizador de KOH de forma muy eficaz. Por lo tanto, puede ser ventajoso separar los restos de impurezas metálicas de álcali residual mediante un método de intercambio iónico que evitaría la necesidad del lavado con agua.

- 40 1. Preparación de resina de intercambio catiónico macroporosa: Se prepararon copolímeros de estireno-divinilbenceno (estireno DVB) con estructuras porosas mediante polimerización en suspensión usando alcohol cetílico como agente porosogénico. El procedimiento de copolimerización se realizó en un matraz de fondo redondo de tres bocas y 1 l equipado con un agitador mecánico de velocidad variable, un termómetro y un condensador de reflujo. La fase monómera que contenía 66 ml de estireno, 18,5 ml de DVB y alcohol cetílico (70 g) con el iniciador (peróxido de bezoilo; 1% en peso de monómero) se vertió en el reactor que contenía la solución acuosa de medio suspensor. El agente de suspensión usado en la síntesis fue hidroxietilcelulosa (0,6 g), lignosulfato de sodio (0,6 g) y cloruro de calcio (5,3 g) en 420 ml de agua. La polimerización se llevó a cabo a 80±5°C durante 3 h y a 90±5°C durante 3 h adicionales. El copolímero se obtuvo en forma de gránulos. Estos gránulos fueron seguidamente separados, lavados y secados y extraídos con disolvente para separar el agente porosogénico. Los gránulos de copolímero anteriormente sintetizados fueron sometidos a sulfonación para introducir grupos $-SO_3^-H^+$ en la matriz copolímera. La relación en volumen de copolímero respecto a ácido sulfúrico usado en la sulfonación fue 1:7. La

reacción se llevó a cabo a $95 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 10 horas. El área superficial mediante el método de adsorción de p-nitrofenol se encontró que era $104,3 \text{ M}^2/\text{g}$. La capacidad de intercambio catiónico bajo estado dinámico fue de 1,8-2,1 meq/ml y 4,5 a 5,0 meq/g bajo estado estático.

5 2. Purificación de éster metílico de Jatrofa en bruto: La resina macroporosa fue introducida en una columna de vidrio que tenía 4,6 cm de diámetro interno y 110 cm de altura. La columna tenía una llave de paso con un tapón de lana de vidrio en la parte inferior y una junta B-24 en la parte superior. La altura del lecho de resina era de 65 cm y el volumen del lecho de resina era de 1,08 l. El lecho de la resina se hizo exento de la humedad haciendo pasar metanol. La capa de éster metílico lavada con glicerol (JME-G₃W) del ejemplo 3 se hizo pasar sobre el lecho de resina a un caudal de funcionamiento de 5 volúmenes de lecho/hora. Las fracciones de efluente de 10 l cada una se recogieron separadamente y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3 siguiente. Se puede observar que el de $[\text{Na}^+]$ y $[\text{K}^+]$ se reduce desde 21,37 mg/ml hasta 0,42 mg/ml, lo que satisface las especificaciones estándar para el éster metílico. La humedad y el metanol pueden ser eliminados ambos a través de un rociado con aire seco. Los primeros 10 l de éster metílico que contienen cantidades más elevadas de MeOH después de pasar a través de la resina pueden ser reciclados en el procedimiento de transesterificación. Otros adsorbentes descritos en la técnica anterior pueden ser adicionalmente recogidos en una columna separada para reducir otras impurezas además de los iones metálicos alcalinos.

Tabla 3

Cantidad tratada por la resina/l	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	$[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ (mg/ml)	MeOH (%p/p)	H_2O (%)	Glicerol total / (glicerol libre) % p/v/(% p/v)	FFA (% p/p)	Turbidez (NTU)
Entrante	5,07	16,3	21,37	0,6071	0,0984	0,30 (0,03)	0,1827	0,30
0-10 l	0,31	0,89	1,20	2,6344	0,1742	0,40(0,01)	0,183	0,3
10-20 l	0,31	0,11	0,42	0,7831	0,1502	0,43(0,01)	0,183	0,31
20-30 l	0,27	0,15	0,42	0,8849	---		---	0,16

20 Ejemplo 8: estimación de metanol en éster metílico y capas de glicerol en bruto para los experimentos de los ejemplos 5-7

Se prepararon patrones usando una dilución en serie de solución madre (10,0% p/p) que se preparó por sí misma como sigue: se añadieron 18 g de KOH y 50 g de MeOH a un matraz con tapón. Se diluyeron 13,76 g del KOH metanólico en 100 g de glicerol (A). Posteriormente se diluyeron 10 g de (A) con 100 g de glicerol (B). La solución madre se diluyó seguidamente con agua para producir las soluciones patrones. Para la preparación de muestras, se tomaron una muestra de 1,0 g y 1,0 ml de ácido acético glacial 0,13 N en un matraz con tapón y se diluyó hasta 100,0 g con agua doblemente destilada.

30 Se realizó un análisis GC-MS del contenido de metanol usando un espectrómetro de masas de cromatografía de gases Shimadzu QP 2010, equipado con un analizador elevado (autoinyector AOC 5000). Se usó una columna de capilaridad de sílice de pirólisis HP PLOT U (0,53 mm de diámetro interno x 30 m de longitud x 20 μm de grosor de la película) con helio como gas portador (a un caudal de 1 ml/min). La temperatura de la columna se mantuvo a 100 $^\circ\text{C}$ durante 10 minutos (isoterma). El espectrómetro de masas se hizo funcionar a una energía de ionización electrónica de 70 eV. Se mantuvo 1 ml de muestra/patrón en un vial de vidrio herméticamente cerrado y se mantuvo en el auto-inyector. La muestra se calentó a 65°C y se hizo rotar durante 5 minutos en el incubador. Se inyectaron 250 μl de gas en el inyector con / sin fraccionamiento que estaba a 150°C . EL gráfico de calibración trazado con los tres patrones tenía un coeficiente de regresión (R^2) de 0,9998 (Figura 2). Se hizo un gráfico de calibración similar para MeOH en éster metílico (Figura 3).

Ejemplo 9: Estimación de k total y alcalinidad en capas de glicerol en bruto y éster metílico para los experimentos de los ejemplos 5-7

40 Para muestras solubles en agua, se disolvió un peso conocido de muestra para obtener un volumen fijo de solución acuosa mientras que para muestras insolubles, se lavó un peso conocido de muestra con un volumen conocido de agua destilada para extraer hidroxido/sales de potasio en agua. Estas muestras fueron seguidamente analizadas mediante fotometría de llama en cuanto al k total después de calibración adecuada. La alcalinidad se estimó a través de una titulación ácido-base (Tabla 3).

Ejemplo 10: Estimación de restos de K y Na en éster metílico de Jatrofa empleando cromatografía de intercambio iónico para los experimentos de los ejemplos 4-7

5 Las concentraciones de cationes de sodio y potasio en los líquidos de lavado con agua de Biodiesel se determinaron mediante cromatografía de intercambio iónico con un detector de la conductividad usando una columna analítica Ion Pac CS12 (2 mm) y ácido metano-sulfónico 20 mM como eluyente como un caudal de 0,25 ml/min. La cuantificación se hizo usando soluciones patrones que contenían una mezcla de NaCl y KBr (0,1, 0,2, 0,5 y 1,0 ppm cada una). La desviación típica relativa, coeficiente de correlación y pendientes fueron (1,0191, 1,0000 y 0,7313 para sodio y 0,6605, 1,0000 y 0,5341 para potasio) respectivamente. Los gráficos de calibración para sodio y potasio así como los cromatogramas de las muestras se proporcionan en la Figuras 4 y 5.

10 Ventajas de la invención

1. Utilización de corrientes conjuntas para la preparación de briquetas de energía de densidad elevada y polímero biodegradable de polihidroxicanoato de una manera eficaz y económica.

2. El procedimiento de lavado con glicerol para purificar el éster metílico deja muy poco metanol en el éster metílico, en lugar de ello, es confinado hasta una medida de 90-95% en la capa de glicerol.

15 El éster metílico puede ser tratado con pequeños volúmenes de resina sin regeneración.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento integrado para la preparación de éster metílico de Jatrofa (JME) y subproductos a partir de las semillas encapsuladas de Jatrofa que contienen 1,06% de ácidos grasos libres (FFA), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 (i) descortezar mecánicamente semillas encapsuladas de Jatrofa en una máquina descortezadora para obtener cortezas de Jatrofa y semillas de Jatrofa;
- (ii) expulsar aceite de Jatrofa, torta de aceite de Jatrofa que tiene 4-6% de nitrógeno y un lodo de aceite residual de las semillas de Jatrofa obtenidas en la etapa (i), usando un expulsor de aceite;
- (iii) neutralizar el aceite de Jatrofa obtenido en la etapa (ii) con una base;
- 10 (iv) transesterificar una parte del aceite de Jatrofa neutralizado obtenido en la etapa (iii) con un alcohol y una base con agitación durante 10 a 20 minutos y separar la capa de glicerol en bruto GL1 y el éster metílico de Jatrofa (JME) en bruto;
- (v) lavar el JME en bruto obtenido en la etapa (iv) tres veces con la capa de glicerol puro para separar tres capas de glicerol impuro GL2, GL3 y GL4 que contienen metanol y KOH para obtener JME-G₃W lavado con glicerol;
- 15 (vi) purificar el JME-G₃W obtenido en la etapa (v) para separar impurezas de metales alcalinos;
- (vii) tratar parte del aceite neutralizado restante obtenido en la etapa (iii) con las capas de glicerol GL5 (GL1+GL2+GL3) obtenidas en la etapa (iv) y (v) para obtener JME y la capa de glicerol GL6;
- (viii) separar JME y la capa de glicerol GL6 obtenidos en la etapa (vii);
- (ix) tratar la capa de glicerol GL6 obtenida en la etapa (viii) con la parte restante de aceite neutralizado para la recogida de metanol y para obtener JME y la capa de glicerol GL7;
- 20 (x) separar JME y la capa de glicerol GL7 obtenidos en la etapa (ix);
- (xi) usar la capa de glicerol GL7 obtenida en la etapa x) directamente para la producción de polihidroxialcanoatos (PHAs) o para la neutralización del álcali con ácido sulfúrico para obtener glicerol puro y GL8 de cola en reposo;
- (xii) combinar el JME-G₃W obtenido en la etapa (vi) y el JME obtenido en la etapa (viii) y (x) para obtener éster metílico combinado; y
- 25 (xiii) transesterificar el éster metílico combinado obtenido en la etapa (xii) con KOH metanólico para producir éster metílico de Jatrofa puro (Biodiesel) que tiene un glicerol total de 0,088% y un glicerol libre de 0,005%.

2. Un procedimiento integrado para la preparación de subproductos según la reivindicación 1, en que dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 30 a) formar briquetas de cortezas de Jatrofa obtenidas en la etapa (i) de la reivindicación 1 en una máquina formadora de briquetas con la adición del lodo de aceite residual obtenido en la etapa (ii) de la reivindicación 1 para obtener briquetas de Jatrofa con una densidad de 1,05-1,10 g/cm³ como subproducto;
- b) hidrolizar la torta de aceite de Jatrofa que tiene 4-6% de nitrógeno obtenida en la etapa (ii) de la reivindicación 1 con H₃PO₄ y H₂SO₄ para obtener un hidrolizado de torta de aceite de Jatrofa (JOCH) como subproducto.
- 35

3. El procedimiento según la etapa (i) de la reivindicación 1, caracterizado porque las cápsulas de semillas completas secadas al sol mejoran las características de mantenimiento y el aceite tiene un contenido de ácidos grasos libres de solamente 0,5-2,0% cuando las semillas son encapsuladas, aumentando así el rendimiento de éster metílico.

- 40 4. El procedimiento según la etapa (i) de la reivindicación 1, en el que el descortezado se hace en una máquina descortezadora especialmente diseñada que comprende (i) un rompedor de cápsulas que consiste en un tambor rotatorio que rompe las cortezas abiertas por desgaste con una superficie estacionaria sin deteriorar las semillas, (ii) tamices vibradores inclinados para separar las semillas de las cortezas y dirigir las semillas para que se desplacen en una dirección opuesta a las cortezas, y (iii) usar un soplador para separar por soplado las cortezas que se recogen separadamente sin pérdida de semillas en las cortezas.
- 45

5. El procedimiento según la etapa (iv) de la reivindicación 1, en el que la base usada se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

6. El procedimiento según la etapa (iv) de la reivindicación 1, en el que el alcohol se selecciona entre el grupo que consiste en metanol y etanol.

7. El procedimiento según la etapa (vi) de la reivindicación 1, en el que la capa de JME-G₃W es purificada usando una resina de intercambio catiónico macro-porosa para separar impurezas de metales alcalinos.
- 5 8. El procedimiento según la etapa (v) de la reivindicación 1, en el que la capa de JME-G₃W sometida a tratamiento con resina tenía un nivel máximo de impurezas de [Na⁺] y [K⁺] de 15-30 ppm a < 0,5 ppm, un nivel de impurezas de metanol de 0,4-0,6% (p/p), un nivel de humedad de 500-1500 ppm, un contenido total de glicerol de 0,2-0,3% (p/p) y un contenido inferior de ácidos grasos libres de 0,15-0,25% (p/p).
- 10 9. El procedimiento según la etapa (a) de la reivindicación 2, en el que la formación de briquetas se hizo en una máquina formadora de briquetas que comprende (i) un alimentador de husillos inclinado, (ii) un dispositivo de mezcla equipado con agitador y con aberturas para alimentar los aditivos, (iii) un sistema de compresión que consiste en una matriz para moldear las briquetas y un sistema hidráulico para generar una presión elevada para la compactación y (iv) un sistema de traslado de briquetas para enfriar la briqueta formada.
- 15 10. El procedimiento según la etapa (i) de la reivindicación 1, en el que las cortezas obtenidas tenían una densidad aparente de 0,08 g/cm³ y una potencia calorífica de 3700 kcal/kg.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas anteriores pueden ser igualmente aplicadas a una diversidad de aceites de triglicéridos.