

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 668**

51 Int. Cl.:

C11C 3/04 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 1/00 (2006.01)

C11C 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10706702 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2379688**

54 Título: **Procedimiento de obtención de una fracción enriquecida en ésteres de ácidos grasos funcionalizados a partir de semillas de plantas oleaginosas**

30 Prioridad:

20.01.2009 FR 0950330

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

11.04.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
Département Propriété Industrielle 420 rue
d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, JEAN-LUC;
PICCIRILLI, ANTOINE;
BARBIER, JACQUES y
MAGNE, JULIEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 454 668 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 de obtención de una fracción enriquecida en ésteres de ácidos grasos funcionalizados a partir de semillas de plantas oleaginosas.

5 La presente invención se refiere al campo de la oleoquímica. Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento de extracción selectiva de ésteres de ácidos grasos funcionalizados, a partir de semillas de plantas oleaginosas.

10 Las plantas oleaginosas contienen numerosos ácidos grasos, de los que los más habituales son: el ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúxico, etc. Entre los ácidos grasos de las plantas oleaginosas se encuentran también ácidos grasos funcionalizados especialmente mediante una o varias funciones alcohol o una función epóxido. Los más conocidos son los ácidos grasos siguientes:

- ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi cis 9-octadecenoico), presente mayoritariamente en el aceite de ricino (entre 85 y 90%) extraído de las semillas de ricino (*Ricinus communis*); este hidroxíácido también está presente con un contenido de aproximadamente el 18% en el aceite extraído de las semillas de *Jatropha gossypifolia* o en las de *Hevea Brasiliensis*;
- 15 - ácido lesquerólico (ácido 14-hidroxi-11-eicosanoico) extraído de semillas procedentes de especies del género *Lesquerella* hasta un contenido de aproximadamente un 70% en el aceite extraído de semillas procedentes de especies del género *Lesquerella*, en las que se encuentran también otros dos hidroxíácidos: ácido densipólico (ácido 12-hidroxi-9,15-octadecadienoico) y el ácido auricólico (ácido 14-hidroxi-11,17-eicosadienoico);
- 20 - ácido beta-dimorfecólico (9-OH-18:2 $\Delta^{10trans,12trans}$) presente en el aceite extraído de semillas de *Dimorphoteca pluvialis*, y su isómero el ácido coriólico (ácido 13-hidroxi-9,11-octadecadienoico) presente en una cantidad de aproximadamente el 70% en el aceite extraído de las semillas de *Coriaria myrtifolia*;
- ácido kamlolénico (ácido 18-hidroxi-9,11,13-octadecatrienoico) presente en el aceite extraído de las semillas del árbol Kamala (*Mallotus philippinensis*);
- 25 - ácido 2- hidroxilinoico presente en una cantidad de aproximadamente el 13% en el aceite extraído de las semillas de *Thymus vulgaris*;
- ácido coronárico (ácido 9,10-epoxi-cis-octadec-12-enoico) presente en el aceite de girasol (*Chrysantemum*), o un contenido de aproximadamente 91% en las semillas de *Bernardia pulchella*;
- ácido vernólico (ácido cis-12,13-epoxioleico) presente en una cantidad de aproximadamente 60 a 75% en aceite extraído de las semillas de *Euphorbia lagascae* o de plantas del género *Vernonia*,
- 30 así como los homólogos hidrogenados de dichos ácidos grasos saturados.

Los ésteres de ácidos grasos oleaginosos se obtienen de manera clásica mediante transesterificación del aceite refinado obtenido a partir de semillas mediante presión, seguido de una extracción con un disolvente orgánico tal como hexano o acetona.

35 Este conjunto de procesos es laborioso, ya que incluye muchas etapas de transformación fisicoquímica. Además, los ésteres de ácidos grasos hidroxilados así obtenidos tienen un coste de fabricación elevado.

40 La solicitud de patente EP 1.119.600 describe un procedimiento de fabricación de ésteres de ácidos grasos a partir de semillas oleaginosas, en medio alcohólico al que eventualmente se añade otro disolvente orgánico, por ejemplo, una cetona o un hidrocarburo alifático, en presencia de un catalizador básico. Este procedimiento es ventajoso, ya que permite reducir los costes de fabricación de los ésteres de ácidos grasos, y tiene rendimientos muy buenos para estos productos.

Sin embargo, este procedimiento tiene los inconvenientes i) y ii) siguientes:

- i) Esta tecnología no se puede trasponer simplemente a las semillas de plantas oleaginosas, cuyo aceite extraído tiene un contenido inferior al 10% en ácidos grasos funcionalizados, especialmente hidroxilados, tales como el ácido ricinoleico o el ácido lesquerólico. Una de estas plantas es el ricino. El aceite de ricino comprende como componente principal el tricilinoleato de glicerol. El ácido ricinoleico es un ácido graso hidroxilado. Ningún otro aceite de origen natural conocido contiene una proporción tan elevada de ácidos grasos hidroxilados. Es esta composición característica de glicéridos la que distingue al aceite de ricino del resto de grasas y aceites vegetales, y es la que le proporciona sus notables propiedades físicas y químicas. El aceite de ricino, no desecante, también tiene el índice de viscosidad y la densidad más elevados entre todos los aceites de origen natural. Estas propiedades se deben, concretamente, a los enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos hidroxilados. Además, el metanol es mucho más soluble en aceite de ricino, pero lamentablemente, el glicerol también. Son estas propiedades las que proporcionan al aceite de ricino un comportamiento muy peculiar en las reacciones químicas, y son el motivo por el cual los procedimientos de transesterificación de los aceites vegetales "normales" conocidos no se puedan simplemente transponer al aceite de ricino (nota: por "aceite normal" se entienden aquellos aceites no

funcionalizados extraídos de plantas oleaginosas tales como girasol, colza, soja, cacahuete, olivo, sésamo, cártamo, copra, palma).

ii) Además, este procedimiento no permite extraer selectivamente los ésteres de ácidos grasos funcionalizados, especialmente hidroxilados, de la mezcla de ésteres de ácidos grasos obtenidos mediante la reacción de transesterificación. O bien, se desea disponer de una fracción enriquecida en ésteres de ácidos grasos hidroxilados, que contenga, por ejemplo, ricinoleato de metilo (o 12-hidroxi cis 9-octadecenoato de metilo), ya que una fracción de este tipo constituye el punto de partida para la fabricación de ácido 11-amino undecanoico, monómero que forma parte del Rilsan® 11, que es una poliamida de propiedades físicas excepcionales, desarrollado por el solicitante. En la fabricación de ácido 11-amino undecanoico, el ricinoleato de metilo se somete a un craqueo térmico en fase gaseosa. A este efecto, debe contener un mínimo de glicéridos, es decir de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, ya que estos productos son muy difíciles de evaporar, y frecuentemente se descomponen antes de la evaporación lo que tiene como consecuencia una disminución en la selectividad del craqueo. Análogamente, el ricinoleato de metilo debe contener un mínimo de ácido ricinoleico, también difícil de evaporar.

El documento US 7.112.229 describe un procedimiento de obtención de ésteres de ácidos grasos para una aplicación en biodiésel. El procedimiento se lleva a cabo a partir de semillas de plantas oleaginosas ricas en aceites. Este procedimiento comprende una etapa previa de acondicionamiento de las semillas, durante la cual:

- las semillas se descascarillan y después se limpian en un tamiz vibrador,
- las semillas limpias se secan para reducir su índice de humedad a menos del 0,5% en peso.

Las semillas secas se introducen en un reactor con alcohol anhidro; esta mezcla heterogénea se transforma en una suspensión homogénea mediante un agitador. Este es el momento en el que se introduce en el reactor un catalizador básico. Esta mezcla de reacción se calienta a continuación de 30 a 90 minutos a una temperatura de 30 a 78°C, que da lugar a la transesterificación de triglicéridos en ésteres con una tasa de conversión elevada, comprendida entre 98 y 100%. El solicitante ha llevado a cabo los ensayos siguientes en las condiciones que figuran en el único ejemplo descrito en este documento, pero no ha logrado obtener los mismos resultados (véase el ejemplo 5 y las figuras 2 y 3 anexas). No se puede considerar, por tanto, que esta técnica esté bajo el dominio del experto en la materia en la actualidad.

Un procedimiento de extracción selectiva de ésteres de un ácido hidroxilado se describe en la publicación de Tassignon P. y col., Chem. Phys. Lipids 71 (1994), 187-196. Este documento describe la obtención del éster metílico de ácido dimorfecólico mediante transesterificación del aceite bruto extraído de semillas de *Dimorphotheca pluvialis* en presencia de metanol y de un catalizador básico. La reacción de transesterificación va seguida de una etapa de extracción que utiliza mezclas de metanol acuoso/hexano (1:1) o de acetonitrilo/hexano. Los datos presentados en la Tabla 1 muestran que la separación por medio de mezclas de metanol acuoso/hexano es mejor que la realizada con una mezcla acetonitrilo/hexano. Este procedimiento sigue siendo muy laborioso, ya que una separación eficaz requiere 4 embudos y 14 etapas de separación de las mezclas bifásicas. Además, las extracciones líquido-líquido descritas en el párrafo 2.12 exigen el consumo de una gran cantidad de disolventes: se necesitan 1970 ml de hexano y 3360 ml de disolución de metanol para tratar 70,3 g de éster metílico y recuperar 37,2 g de aceite que contiene un 95% de éster metílico del ácido dimorfecólico. Tales cantidades de disolvente no son compatibles con una aplicación a escala industrial del procedimiento de extracción selectiva descrito.

La presente invención se propone resolver estos inconvenientes por medio de un procedimiento que permite extraer selectivamente los ésteres de ácidos grasos funcionalizados. Por "ácido graso funcionalizado" se entiende en el ámbito de la invención todo ácido graso que incluya especialmente una o varias funciones alcohol o una función epóxido.

Por tanto, un objeto de la invención es permitir la obtención de una fracción enriquecida en ésteres de ácidos grasos funcionalizados, especialmente hidroxilados, donde dicha fracción es especialmente adecuada para un uso como materia prima en la síntesis de productos químicos intermedios tales como el ácido 11-amino undecanoico.

Otro objeto de la invención consiste en obtener dichos ésteres de ácidos grasos funcionalizados directamente a partir de semillas oleaginosas con rendimientos elevados, de forma que se reduzca su coste de fabricación.

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción selectiva de ésteres de ácidos grasos funcionalizados a partir de semillas de plantas oleaginosas que comprende:

- a) al menos una etapa de extracción de ésteres de ácidos grasos que consiste en la introducción simultánea en un reactor que contiene dichas semillas de un alcohol ligero anhidro, de un catalizador básico, y de un disolvente de extracción no miscible con dicho alcohol ligero y en el que dicho éster de ácido graso funcionalizado no es soluble, lo que conduce a la obtención de una mezcla de ésteres y glicerol, y
- b) al menos una etapa de extracción selectiva de los ésteres de ácidos grasos hidroxilados mediante la introducción en el reactor de dicho disolvente de extracción en contracorriente con respecto al alcohol ligero, lo que lleva a

obtener una fase alcohólica enriquecida en ésteres de ácidos grasos a partir de una fase glicerol y de una torta.

Este procedimiento permite obtener una fracción concentrada en ésteres de ácidos grasos funcionalizados, hidroxilados o epoxidados, de una fase de disolvente que contiene los otros ésteres de ácidos grasos no funcionalizados, directamente a partir de semillas de plantas oleaginosas. Los ésteres de ácidos grasos funcionalizados contemplados en el ámbito de la invención son ésteres especialmente de origen vegetal, que contienen mayoritariamente triglicéridos de ácidos grasos. El contenido total de ácidos grasos funcionalizados en el aceite que contiene dichos ésteres debe ser al menos el 10% en peso.

Las plantas oleaginosas se cultivan específicamente por sus semillas o frutos aceitosos ricos en materias grasas de donde se extrae el aceite de uso alimentario, energético o industrial. Las plantas proteaginosas pertenecen al grupo botánico de las leguminosas cuyas semillas son ricas en proteínas. Las plantas oleoproteaginosas son leguminosas cuyas semillas también contienen aceite.

Por "semillas de plantas oleaginosas" se entiende en el ámbito de la presente invención especialmente las semillas de plantas de ricino, solas o mezcladas con semillas procedentes de al menos otra planta oleaginosa, oleoproteaginosa o proteaginosa, donde las semillas o la mezcla de semillas produce un aceite que contiene al menos el 10% en peso de ácido ricinoleico. No se supera el marco de la invención si las semillas que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención proceden en todo o parte de plantas genéticamente modificadas que producen ácido ricinoleico, solas o mezcladas con plantas oleaginosas en su caso genéticamente modificadas.

Otras características y ventajas surgirán de la descripción detallada del procedimiento de extracción selectiva de acuerdo con la invención que se indica a continuación y de la figura 1 anexa, que representa de forma esquemática el procedimiento de extracción selectiva de los ésteres de ácidos grasos hidroxilados de acuerdo con la invención, en una variante de realización que incluye 5 etapas de reacción.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita aumentar la concentración de éster de ácido graso en una fracción resultante de la transesterificación efectuada directamente sobre las semillas de plantas oleaginosas. Cuando se parte de semillas de ricino solas o en mezcla (como se indica más arriba), el objetivo es obtener una fracción enriquecida en éster del ácido ricinoleico.

Se ha descubierto ahora que un éster de ácido graso funcionalizado, hidroxilado o epoxidado, se puede extraer selectivamente mediante un procedimiento que utiliza una mezcla de reacción que incluye un alcohol ligero anhidro, un catalizador básico, y de un disolvente de extracción no miscible con dicho alcohol ligero y en el que dicho éster de ácido graso funcionalizado no es soluble. De forma ventajosa, dicho disolvente de extracción se introduce contracorriente con respecto al alcohol ligero, consiguiendo al mismo tiempo un fenómeno de extracción de los ésteres no funcionalizados en el corte (o fase) disolvente y, por tanto, un enriquecimiento en éster(es) funcionalizado(s) en el corte del alcohol.

Es bien conocido el uso de disolventes para facilitar la reacción de transesterificación, ya que, en el caso de los aceites vegetales no hidroxilados, el metanol no es soluble en el aceite, lo que ralentiza considerablemente la reacción de transesterificación. La adición de un codisolvente favorecerá en este punto la homogeneización del medio de reacción, haciendo que los ésteres de ácidos grasos sean más solubles en el alcohol. Sin embargo, en este caso, el glicerol tampoco es soluble en el éster metílico del aceite vegetal y, por tanto, se separa más espontáneamente. La publicación "The Biodiesel Handbook", ed. G. Knothe, J. Van Gerpen y J. Kahl, AOCS Press 2005 describe la adición de codisolventes tales como tetrahidrofurano (THF) o metil-terc-butil-éter (MTBE) para acelerar la metanolisis de los aceites vegetales (capítulo 4.1, página 6). Sin embargo, las relaciones molares entre el alcohol y el aceite, así como otros parámetros, se ven afectados por esta adición de codisolventes.

El disolvente se selecciona en este caso para ser recuperado y, por tanto, tiene un punto de ebullición lo suficientemente bajo para que se pueda destilar.

En el caso de aceites ricos en ácidos funcionalizados, tales como el aceite de ricino, de lesquerella o de dimorphetica, el metanol es soluble en el aceite. La adición de un disolvente orgánico (codisolvente) favorecerá en este punto la obtención de un medio heterogéneo para que los ésteres de ácidos grasos no funcionalizados se vean obligados a pasar a la fase no alcohólica y los ésteres de ácidos grasos permanezcan en la fase alcohólica.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene por tanto por objeto promover una separación de fases destinada a enriquecer la fase alcohólica en ésteres de ácidos grasos funcionalizados y la fase disolvente en ésteres de ácidos grasos no funcionalizados.

El procedimiento de extracción selectiva de ésteres de ácidos grasos funcionalizados a partir de semillas de plantas oleaginosas comprende:

a) al menos una etapa de extracción de ésteres de ácidos grasos que consiste en la introducción simultánea en un reactor que contiene dichas semillas de un alcohol ligero anhidro, un catalizador básico, y de un disolvente de extracción no miscible con dicho alcohol ligero y en el que dicho éster de ácido graso hidroxilado no es soluble. lo que conduce a la obtención de una mezcla de ésteres y glicerol, y

b) al menos una etapa de extracción selectiva de los ésteres de ácidos grasos funcionalizados mediante la introducción en el reactor de dicho disolvente de extracción en contracorriente con respecto al alcohol ligero, lo que lleva a obtener una fase alcohólica enriquecida en ésteres de ácidos grasos funcionalizados de una fase de disolvente que contiene los otros ésteres de ácidos grasos no funcionalizados, de una fase glicerol y una torta.

De acuerdo con una realización, las plantas oleaginosas son plantas de ricino, y el éster de ácido graso hidroxilado es éster del ácido ricinoleico.

Es deseable que las semillas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención tengan un índice de acidez inferior a 2 mg de KOH/g. En efecto, índices más elevados de ácidos grasos libres en la semilla utilizada como materia prima ocasionan la formación de jabones en un medio básico.

En otra realización, las semillas se someten previamente a un acondicionamiento que incluye una etapa de compactación y, posiblemente, una etapa de secado de las semillas compactadas. Este acondicionamiento se efectúa sobre las semillas enteras. Comprende una primera operación de compactación de las semillas, seguida de manera opcional por una operación de secado de las semillas compactadas.

El objetivo del acondicionamiento de la semilla es conseguir que el aceite sea lo más accesible posible al alcohol, sin alterar en demasía su resistencia mecánica. Esto evita la formación de una pasta y materiales finos que, respectivamente, resultan perjudiciales para la realización de un procedimiento continuo y para la purificación final de los ésteres producidos. Además, la semilla acondicionada debe permitir fácilmente el paso del fluido de reacción (mezcla alcohol - catalizador básico) mediante un fenómeno simple de percolación.

De acuerdo con una realización, las semillas frescas se compactan en un compactador mecánico de rodillos lisos o acanalados.

Las semillas así compactadas se pueden secar, por ejemplo, en una estufa ventilada regulada térmicamente o en un secadero continuo de banda o rotatorio con entrada de aire caliente. La duración y la temperatura de secado se seleccionan con el fin de obtener una disminución en la humedad de las semillas hasta valores inferiores o iguales al 2 % en peso. Preferentemente, el secado se lleva a cabo rápidamente después de la compactación, en menos de una hora, preferentemente después de 5 a 10 minutos, a una temperatura suficiente para reducir el índice de humedad de las semillas al 2 % en peso o menos.

La humedad residual de la semilla se determina mediante termogravimetría. La semilla previamente se tritura, a continuación, el triturado obtenido se seca a 105°C en una termobalanza hasta la estabilización de su peso. El contenido en agua se expresa en porcentaje de la materia prima.

De acuerdo con otra realización, las semillas no se secan después de la compactación. Esto es especialmente útil con disolventes de extracción que tienen una temperatura de ebullición elevada, tales como el kerdane, gasóleo, éter de petróleo (véase el ejemplo 4.2). De forma sorprendente, se ha comprobado que, en presencia de estos disolventes, el agua que queda en la semilla no constituye un veneno para la reacción de transesterificación.

En un modo de realización preferido, la etapa de acondicionamiento de semillas incluye además una operación de precalentamiento de las semillas, que se lleva a cabo antes de la operación de compactación. Esta operación de precalentamiento proporciona a la semilla una mayor plasticidad y, por tanto, una compactación más eficaz en la operación de compactación (mejora en la superficie de contacto, en la velocidad de percolación del alcohol y por tanto en su capacidad extractiva). Preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura inferior o igual a 100°C.

Las semillas, acondicionadas o no, se someten de acuerdo con el procedimiento de la invención a una primera etapa de extracción de los ésteres de ácidos grasos, seguida de una etapa de separación de los ésteres de ácidos grasos hidroxilados.

a) etapa de extracción y transesterificación (trituration reactiva)

Las semillas, acondicionadas de manera opcional como se ha descrito más arriba, se ponen en contacto en un reactor con un alcohol ligero anhidro, un catalizador alcalino y un disolvente de extracción, en condiciones de temperatura, agitación y plazo suficientes para permitir la extracción de los triglicéridos a partir de las semillas y la

transesterificación de dichos triglicéridos, lo que conduce a la obtención de una mezcla que comprende ésteres de ácidos grasos y glicerol, y de una torta. De forma ventajosa, por una parte, el disolvente de extracción es no miscible con dicho alcohol ligero, y, por otra parte, dicho éster de ácido graso hidroxilado no es soluble, o es poco soluble, en el disolvente.

5 b) etapa de extracción selectiva del éster de ácido graso hidroxilado

Esta etapa se realiza simultáneamente con la etapa anterior, y consiste en la introducción en el reactor de dicho disolvente de extracción en contracorriente con respecto al alcohol ligero, lo que lleva a obtener una fase alcohólica enriquecida en ésteres de ácidos grasos hidroxilados, de una fase de disolvente que contiene los otros ésteres de ácidos grasos no hidroxilados, de una fase glicerol y una torta. Para conseguir las características técnicas deseadas, las diferentes fases se pueden lavar de manera opcional.

El procedimiento de extracción selectiva de acuerdo con la invención incluye al menos una etapa a) de extracción y de transesterificación y al menos una etapa b) de extracción selectiva del éster o ésteres de ácido graso hidroxilado(s). Preferentemente, estas etapas se repiten al menos dos veces. De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende varias etapas consecutivas de reacción, con recirculación de alcohol, (eliminado por ejemplo parcialmente por evaporación), separación de la glicerina producida, reinyección de alcohol y continuación de la trituración.

En la realización ilustrada en la figura 1 anexa, el procedimiento de extracción se realiza mediante el uso de cinco reactores consecutivos y comprende, por tanto, cinco etapas de extracción.

La instalación representada en dicha figura comprende una serie de cinco reactores montados en cascada. Las semillas (G) alimentan el reactor 1 (R1). El disolvente nuevo se alimenta al mismo reactor, así como el alcohol nuevo y la disolución alcohólica procedente de la etapa de reacción posterior. En esta primera etapa de reacción se obtiene una fracción sólida (semillas parcialmente extraídas, S1), y una fracción líquida. Esta última fracción se separa en 3 componentes: una fracción de glicerina, una fracción alcohólica, una fracción orgánica rica en disolvente. La fracción de disolvente se dirige al reactor siguiente. La fracción alcohólica se dirige a una unidad de separación (D3), por ejemplo mediante destilación, para extraer el éster de ácido graso hidroxilado (EAH) y el alcohol que se devuelve al depósito y, de forma parcial, a cada etapa de reacción.

El alcohol se consume en cada etapa de reacción, y es preferible alimentar cada etapa con una parte del mismo para mantener tasas suficientes durante la totalidad de la reacción.

La separación de las diferentes fracciones se puede llevar a cabo de diferentes maneras, entre ellas centrifugación, decantación y/o destilación. De manera opcional, el catalizador se neutraliza antes de la etapa de separación entre la fase glicerina y la fase alcohólica y, en este caso, se reinyecta el catalizador en la etapa siguiente.

En la etapa de reacción siguiente (R2), las semillas parcialmente convertidas se ponen en contacto con el corte alcohólico procedente de la etapa siguiente (R3), la fracción de disolvente de la etapa anterior (R1), y en su caso alcohol nuevo, así como catalizador. Como en la etapa anterior, se lleva a cabo una separación (S2) sobre la fracción líquida que sale del reactor. La separación entre la fracción glicerina y la fracción alcohólica es opcional, y no es necesario realizarla en todas las etapas de reacción.

En la última etapa de reacción (R5), se alimenta el reactor con alcohol nuevo, y se retira una torta húmeda (T) que se seca para recuperar el alcohol. La fracción disolvente se separa y se dirige a una unidad de separación (D2), por ejemplo mediante destilación, para separar el disolvente que se recircula y el éster de aceite vegetal (EHV).

Las fracciones de glicerina se recogen, y se destilan para recuperar la fracción alcohólica que puede estar disuelta en la anterior.

Un procedimiento de este tipo se lleva a cabo en contracorriente de alcohol y en corriente directa de disolvente, lo que permite separar por una parte las fracciones enriquecidas en EAH y por la otra las fracciones agotadas.

En una variante del procedimiento (no representada), las semillas se introducen en el reactor 2, por lo que el reactor 1 sirve en este momento como etapa de acabado destinada a mejorar la separación en las fases disolvente y alcohólica.

Preferentemente, las unidades de separación D1, D2, D3 utilizan tecnologías de tipo bomba de calor, por ejemplo mediante recompresión mecánica de los vapores, o mediante una bomba de calor externo.

El alcohol ligero utilizado es un alcohol alifático inferior tal como metanol, etanol isopropanol y n-propanol, y preferentemente es metanol.

El catalizador básico utilizado en el procedimiento se selecciona entre el grupo: hidróxido de sodio, hidróxido de sodio en alcohol, hidróxido de sodio sólido, hidróxido de potasio, hidróxido de potasio en alcohol, hidróxido de potasio sólido, metilato de sodio o de potasio, etilato de sodio o de potasio, propilato de sodio o de potasio, isopropilato de sodio o de potasio.

Como disolventes de extracción se pueden citar: hexano, heptano, benceno, biciclohexilo, ciclohexano, decalina, decano, hexano (Texsolve C), queroseno, kerdane, gasóleo, éter de petróleo, metilciclohexano, Texsolve S o S-66, nafta (Texsolve V), Skellite, tetradecano, Texsolve (8, C, H, S, S-2, S-66, S-LO, V), CO2 supercrítico, propano o butano presurizado, disolventes naturales tales como terpenos (limoneno, alfa y beta pineno, etc.). Preferentemente, el disolvente de extracción tiene una temperatura de ebullición elevada, superior a 100°C o incluso superior a 200°C, por ejemplo comprendida entre 200 y 350°C.

El éster de ácido ricinoleico así obtenido se destina especialmente a la preparación de ácido 11-amino undecanoico, de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:

- pirólisis o craqueo del éster, especialmente el éster metílico de ácido ricinoleico, que lleva a la obtención de heptanal y undecilenato de metilo;
- hidrólisis del undecilenato de metilo que lleva a la obtención de ácido undecilénico;
- bromhidración del ácido undecilénico que lleva a la obtención del ácido 11-bromoundecanoico, y
- aminación del ácido 11-bromoundecanoico que lleva a la obtención del ácido 11-aminoundecanoico.

En otra realización, el éster de ácido ricinoleico obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente de manera directa en la síntesis del ácido 11-amino undecanoico. Cuando el éster de ácido ricinoleico no es lo bastante puro, se puede necesitar una etapa de purificación adicional, antes de someterlo a la reacción de pirólisis.

El ácido 11-amino undecanoico así obtenido se destina principalmente a la síntesis mediante condensación de poliamida 11 o Rilsan® 11.

Los ésteres de ácidos no funcionalizados obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden utilizar como biodiésel. En ese caso, se podría utilizar ventajosamente como disolvente de extracción directamente un corte de hidrocarburos, por ejemplo gasóleo o queroseno.

El procedimiento de extracción selectiva de acuerdo con la invención tiene muchas ventajas. El procedimiento de acuerdo con la invención permite resolver simultáneamente muchos de los problemas vinculados con la transesterificación del aceite de ricino. Este procedimiento permite ventajosamente pasar directamente de la semilla a los ésteres de ácidos grasos, especialmente el ácido ricinoleico, evitando las etapas de trituración, refinado, purificación y producción de subproductos. Los ésteres de ácido ricinoleico obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para la preparación de ácido 11-amino undecanoico, como se ha mencionado anteriormente. Además, el procedimiento lleva a la obtención de tortas detoxificadas, que un operario puede manipular sin peligro y que se pueden utilizar en alimentación animal sin riesgo de envenenamiento para los animales.

Gracias a la etapa de acondicionamiento específico de las semillas, se puede aumentar la superficie de contacto para conseguir una mejor percolación de la mezcla alcohol-catalizador y de este modo una mejor extracción de los lípidos y su transformación posterior en ésteres. No se necesita ninguna impregnación previa de las semillas acondicionadas. La fracción éster obtenida a partir de la mezcla constituida por ésteres de ácidos grasos y glicerol es especialmente adecuada para la fabricación del ácido 11-amino undecanoico, monómero utilizado en la síntesis de poliamida 11.

El hecho de partir de semillas enteras permite:

- por una parte, limitar considerablemente la formación de partículas finas, facilitando las etapas posteriores de filtración, y limitando el riesgo de alergias y toxicidad ya que las partículas finas secas tienden a dispersarse / dispersarse en el aire del entorno;
- y por otra parte, mantener una buena resistencia mecánica del lecho de semillas compactadas (que constituirán la torta), propiedad muy interesante si se desea realizar la reacción de un modo continuo.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor tras la lectura de los ejemplos siguientes, que se proporcionan a título meramente ilustrativo.

Ejemplo 1. Caracterización de la semilla de ricino

Tres lotes de semillas de ricino se evaluaron con el fin de determinar su contenido másico en sustancias volátiles, materia grasa, sus índices de acidez de la materia grasa (expresados en mg KOH/g) y sus contenidos en ricino (expresados en mg ricino/kg semillas). Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Características	Método	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Sustancias volátiles, %	NF ISO 665	5,2	5,6	5,2
Materia grasa, % MS	NF ISO 659	52,2	54,0	52,2
Acidez de la materia grasa, mg KOH/g	EN 14104	0,6	1,9	0,6

Ejemplo 2. Acondicionamiento del copo de semilla de ricino

La semilla de ricino obtenida a partir de borra de ricino -semilla constituida por una cáscara fibrosa que contiene una almendra que está recubierta por una piel fina (cutícula)- se compacta tal como está (semilla entera) mediante un compactador de rodillos acanalados, de acuerdo con un procedimiento de doble compactación descrito en la tabla 2. Esta operación se lleva a cabo mediante un doble paso en el compactador para obtener un lóbulo de semilla de ricino. Tras la compactación, el lóbulo se seca en una estufa ventilada con una corriente de aire caliente a 100° C durante 16 horas hasta conseguir una humedad residual inferior al 2%.

10

Tabla 2

Equipo	1ª compactación		2ª compactación	
	Velocidad de rotación (rpm)	Separación entre rodillos (mm)	Velocidad de rotación (rpm)	Separación entre rodillos (mm)
Compactador de rodillos 0,240 mm, paso de acanaladura 1 estría/cm	430	0,1	430	0,1
Espesor medio del lóbulo (mm)	0,4 a 0,6 mm		0,3 a 0,5 mm	
Longitud (mm)	3 a 4 mm		2 a 3 mm	

Ejemplo 3. Ensayo de trituración reactiva en presencia de una mezcla de semillas oleaginosas

Se llevó a cabo un ensayo con mezclas de semillas de ricino (lote 1) y de soja. Se analizó el lote de habas de soja. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.

15

Tabla 3

Características	Método	Haba de soja
Sustancias volátiles, %	NF ISO 665	11,3
Materia grasa, % MS	NF ISO 659	20,6
Acidez de la materia grasa, mg KOH/g	EN 14104	1,6

Estos resultados indican que la semilla de soja utilizada es poco ácida (IA<2 mg KOH/g) y conforme a los datos bibliográficos en lo que respecta a su contenido en lípidos.

Se llevaron a cabo ensayos de trituración reactiva sobre habas de soja tanto aislada como mezclada con las habas de ricino (Tabla 4).

20

Tabla 4

Criterio / Ensayo	ENSAYO 09-E14	ENSAYO 09-E19	ENSAYO 09-E21
Masa de lóbulos de semilla de ricino del lote 1B, g	0,0	175	35
Masa de lóbulos de haba de soja, g	350	175	315
Relación másica lóbulo de ricino/lóbulo de soja	0/100	50/50	10/90
Masa de metanol, g	700	700	700
Masa de hidróxido sódico añadido, g	1,1	1,1	1,1
Duración del ciclo de reacción (tiempo de contacto), min	30	30	30
Temperatura de reacción (°C)	50	50	50
Relación másica metanol/lóbulo de soja + ricino	1,15	2	2
% catalizador con respecto a los lóbulos de soja + ricino	0,3	0,3	0,3
Rendimiento en ésteres metílicos, %	39,2	52,3	74,0
Materia grasa en la torta magra, % equivalente en ésteres metílicos,	16,6	18,7	6,7
Pérdida de ésteres (valor calculado)**, %	44,2	29	19,3
Rendimiento en glicerina, %	303	262	202
*Pérdida de ésteres = [Masa de ésteres teórica] - [Masa de ésteres producida] - [masa potencial de ésteres en la torta magra]			

Estos resultados presentados muestran que:

- el haba de soja aislada, solo compactada de acuerdo con un procedimiento de doble compactación, proporciona un rendimiento mediocre en ésteres metílicos (39,2%). La torta resultante de este ensayo sigue siendo rica en aceite;
- en presencia de lóbulos de semilla de ricino (mezcla de 50/50), se observa que el rendimiento en ésteres metílicos (52,3%) corresponde aproximadamente a la suma de los rendimientos respectivos obtenidos en presencia de las semillas aisladas (44% teórico);
- en presencia de la mezcla de lóbulos de ricino-soja 10/90, el rendimiento en ésteres metílicos (74%) es ligeramente superior al de las semillas tomadas por separado (70% teórico).

El conjunto de estos resultados muestra que es técnicamente posible obtener un rendimiento apreciable en ésteres a partir de una mezcla de lóbulos de semillas de ricino/soja.

Los ésteres obtenidos fueron analizados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje teórico en ácidos grasos.

Tabla 5

Criterio / ensayo	ENSAYO 09-E14	ENSAYO 09-E19	ENSAYO 09-E21
<i>Relación másica lóbulo de ricino/lóbulo de soja</i>	<i>0,0</i>	<i>50/50</i>	<i>10/90</i>
Índice de acidez (mg KOH/g)	<0,1	0,41	0,11
Contenido en MeC16 (%)	10,22	2,20 (3,3),	6,39 (7,8),
Contenido en Me C18:2 (%)	30,01	4,88 (6,6),	34,64 (14,5),
Contenido en Me C18:1 (%)	47,11	14,11 (22,0),	16,66 (53,8),
Contenido en Me C18:0 (%)	9,19	1,35 (1,7),	2,57 (3,3),
Contenido en ricinoleato de metilo (%)	nd	75,64 (<u>66,3</u>)	38,88 (<u>20,7</u>)
Contenido en monoglicérido (%)	3,16	1,50	0,31
Contenido en diglicérido (%)	0,21	0,11	0,10
Contenido en triglicérido (%)	nd	nd	Nd

El conjunto de estos resultados muestra que:

- desde el punto de vista cualitativo, el éster metílico de soja producido a partir de lóbulos de habas aisladas es poco ácido ($IA < 0,1$). En cambio, es rico en monoglicéridos, lo que indica que la reacción de transesterificación no es completa;

- 5 - en presencia de mezclas de lóbulos de ricino-soja, se observa claramente que el lóbulo de ricino cuyos lípidos son más solubles en metanol que los de la soja es más reactivo en el procedimiento de trituración simultánea que el de la soja aislada. En efecto, el contenido en ricinoleato de metilo sigue siendo elevado ya se observa un enriquecimiento significativo en este éster con respecto a las concentraciones teóricas.

10 **Ejemplo 4. Ensayos de trituración reactiva en presencia de un codisolvente (etapas a) y b) del procedimiento de acuerdo con la invención**

Ejemplo 4.1. Ensayo en presencia de hexano y lóbulos de semilla de ricino

Se llevó a cabo un ensayo de trituración reactiva en presencia de lóbulos de semillas de ricino, metanol y hexano para mejorar el rendimiento en ésteres (tabla 6):

Tabla 6

Criterio / Ensayo	ENSAYO 09-E06	ENSAYO 09-E07
Masa de lóbulos de semilla de ricino del lote 2, g	350	350
Masa de metanol, g	400	360
Masa de hexano, g	-	40
Masa de hidróxido sódico añadido, g	1,1	1,1
Relación másica hexano/metanol	0,0	0,11
Número de fases de la mezcla metanol-hexano	1	1
Relación másica (metanol + hexano) / (lóbulos de soja + ricino)	1,15	1,15
Duración del ciclo de reacción (tiempo de contacto), min	30	30
Temperatura de reacción (°C)	50	40
% catalizador con respecto a los lóbulos de ricino	0,3	0,3
Rendimiento en ésteres metílicos, %	79,3	84,3
Materia grasa en la torta magra, % equivalente en ésteres metílicos,	4,3	5,7
Pérdida de ésteres (valor calculado)**, %	16,4	10
Rendimiento en glicerina, %	215	173
**Pérdida de ésteres = [Masa de ésteres teórica] - [Masa de ésteres producida] - [masa potencial de ésteres en la torta magra]		

- 15 Estos resultados indican que, en presencia de hexano, el rendimiento en ésteres es claramente mejor (79,3 → 84,3%), mientras que la temperatura de reacción ha disminuido en 10°C con respecto al ensayo realizado en ausencia de hexano. Este resultado se debe en parte a un mejor agotamiento de la torta ya que pierden en esa etapa menos de 5 puntos de rendimiento en ésteres. La adición de hexano también se traduce en un impacto
- 20 positivo sobre el rendimiento en glicerina, que disminuye indicando que esta última va menos cargada de materia grasa y fracciones vegetales más solubles en el metanol (fosfolípidos, hidratos de carbono, proteínas). La adición de un codisolvente mejora el rendimiento en ésteres.

Los ésteres obtenidos fueron analizados, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Criterio / ensayo	ENSAYO 09-E06	ENSAYO 09-E07
<i>Relación másica hexano/metanol</i>	0,0	10
Índice de acidez (mg KOH/g)	<0,01	<0,01
Contenido en MeC16 (%)	0,78	0,76
Contenido en Me C18:2 (%)	2,51	2,49
Contenido en Me C18:1 (%)	3,21	3,48
Contenido en Me C18:0 (%)	0,93	0,98
Contenido en ricinoleato de metilo (%)	86,05	89,55
Contenido en monoglicérido (%)	6,53	2,74
Contenido en diglicérido (%)	nd	nd
Contenido en triglicérido (%)	nd	nd

El conjunto de estos resultados muestra que, desde el punto de vista cualitativo, el contenido en ricinoleato de metilo es más elevado en presencia de hexano. La presencia de hexano afecta de manera importante el contenido final en monoglicéridos, que disminuye en presencia de un codisolvente de tipo hidrocarburo. Por el contrario, la acidez final de los ésteres se ve poco afectada por la presencia o ausencia de hexano.

Ejemplo 4.2. Ensayo en presencia de un disolvente hidrocarburo no miscible con metanol

Se llevó a cabo un ensayo de trituración reactiva de semilla de ricino (lote 3) en presencia de un disolvente insoluble en metanol, el Kerdane®, suministrado por la empresa ONYX, un corte de hidrocarburo combustible más pesado que la hexano. En el contexto de este ensayo, las semillas de ricino no se secan después de la compactación. El objetivo de este ensayo es obtener, por una parte, un corte enriquecido en ricinoleato de metilo y, por otra, un corte enriquecido en ésteres metílicos no hidroxilados que se puedan utilizar tal cual como combustible diésel (Biodiésel). Se trata de realizar, por tanto, en una sola etapa a partir de las semillas de ricino 1) la preparación de un éster concentrado en ricinoleato de metilo, 2) un corte de combustible enriquecido en ésteres grasos no hidroxilados parecido a un aditivo para diésel, 3) glicerina y una torta desgrasada.

La etapa de trituración reactiva se lleva a cabo en presencia de una mezcla metanol-Kerdane®-hidróxido sódico (relación másica 1/1/0,003) y de lóbulos de semilla de ricino no secos tras compactación.

Tras recuperar el primer extracto graso, este se decanta. La fase ligera rica en Kerdane® se separa de la fase pesada metanólica, a continuación se mezcla con metanol hidratado al 98% con una relación másica 1/1. Esta nueva mezcla bifásica se envía al lecho de lóbulos de semilla de ricino para producir un segundo extracto graso. Este último se vuelve a decantar: la fase pesada metanólica se combina con la primera fase metanólica.

La segunda fase ligera se mezcla de nuevo con metanol al 98%, siempre con una relación másica 1/1 para dirigirse a su vez al lecho de lóbulo. A continuación se decanta el tercer extracto graso. La fase metanólica se incorpora a la combinación de fases pesadas, mientras que la fase Kerdane®, como anteriormente, se envía de nuevo al lecho de lóbulos después de su mezcla con metanol al 98% (relación másica 1/1).

El cuarto extracto graso obtenido se decanta y almacena, mientras que la fase pesada se incorpora a la combinación de fases metanólicas.

Finalmente, el lecho de lóbulos se lava con metanol hidratado al 98% con una relación másica metanol/lóbulo de 1/1. El conjunto de extractos grasos metanólicos se incorpora a la combinación de fases pesadas, que se tratará para extraer los ésteres grasos purificados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Este ensayo confirma que la utilización de un codisolvente hidrocarburo no miscible con metanol permite extraer los ésteres metílicos con un rendimiento global elevado ($81,1 + 16,6 = 97,7\%$). En particular, el ricinoleato de metilo se extrae con un rendimiento elevado (83,6%). Se observa que, en presencia de Kerdane, el agua no es un veneno para la reacción de transesterificación.

Análogamente, el uso de un codisolvente no miscible con metanol permite extraer los ésteres grasos no hidroxilados con buena selectividad, que están concentrados en la fase ligera. El bajo rendimiento en glicerina así como el bajo

contenido en lípidos residuales de la torta indican una transformación eficaz de la materia grasa en ésteres. Finalmente, el uso de Kerdane® permite obtener directamente un corte de diésel aditivado al 10% con ésteres metílicos.

Tabla 8

Criterio / Ensayo	ENSAYO 09-E32
Masa de lóbulos de semilla de ricino del lote 3 no seco, g (1)	300
Masa de metanol, g (1)	300
Masa de Kerdane®, g (1)	300
Masa de hidróxido sódico añadido, g (1)	0,9
Relación másica Kerdane®/metanol	1,0
Número de fases de la mezcla metanol-Kerdane®	2
Relación másica (metanol)/(lóbulos ricino)	1,0
Relación másica (Kerdane®)/(lóbulos ricino)	1,0
Duración del ciclo de reacción (tiempo de contacto), min	30
Temperatura de reacción (°C)	50
% catalizador con respecto a los lóbulos de ricino	0,3
Rendimiento en ésteres en la fase pesada (fase metanólica), %	81,1
Rendimiento de extracción del ricinoleato de metilo (fase pesada), %	83,6
Rendimiento en ésteres en la fase ligera (excluido el Kerdane), %	16,6
% de éster en el Kerdane, %	10,2
Rendimiento de extracción de ésteres no hidrolizados (fase ligera), %	78,0
Materia grasa en la torta magra, % equivalente en ésteres metílicos,	2,2
Pérdida de ésteres (valor calculado)** , %	0,0
Rendimiento en glicerina, %	137
**Pérdida de ésteres = [Masa de ésteres teórica] - [Masa de ésteres producida] - [masa potencial de ésteres en la torta magra]	
(1) Cantidad usada en la trituration reactiva, es decir, durante el primer paso por el lecho de lóbulos de semilla de ricino	

- 5 Los ésteres obtenidos fueron analizados, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Criterio / Ensayo	Éster fase pesada (metanol) 09-E32	Éster fase ligera (metanol) 09-E32
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,15	NR
Contenido en MeC16 (%)	0,63	5,29
Contenido en Me C18:2 (%)	2,35	20,9
Contenido en Me C18:1 (%)	2,35	17,1
Contenido en Me C18:0 (%)	0,84	8,69
Contenido en ricinoleato de metilo (%)	93,32	47,30
Contenido en monoglicérido (%)	0,51	0,75
Contenido en diglicérido (%)	Nd	nd
Contenido en triglicérido (%)	Nd	nd
Nd - producto no detectado		

El conjunto de estos resultados muestra que:

- desde el punto de vista cualitativo, los ésteres procedentes de la fase pesada metanólica están enriquecidos en ricinoleato de metilo (93,3%), pobres en monoglicéridos y son muy poco ácidos (IA = 0,15 mg KOH/g) e inversamente empobrecidos en ésteres no hidroxilados;

5 - los ésteres de la fase ligera están empobrecidos en ácido ricinoleico y son ricos en ácidos grasos no hidrolizados en comparación con el aceite anteriormente contenido en la semilla de ricino. Su contenido residual en monoglicéridos sigue siendo bajo.

10 - El procedimiento se puede mejorar fácilmente utilizando menos, o nada, de Kerdane® durante las etapas de lavado del lecho de pétalos, lo que dará como resultado una limitación en el contenido de ricinoleato de metilo en la fase ligera.

Ejemplo comparativo 5. Procedimiento PETROBRAS para obtener ésteres de ácidos grasos según el documento US 7.112.229.

Las características de los reactivos y de la semilla utilizada en el ensayo se muestran en las tablas 10 y 11.

Tabla 10

Reactivos y semilla de ricino	Proveedor	Pureza (%)
Etanol anhidro	CIRON	99,9
Etilato de sodio	SIGMA ALDRICH	96
Semilla de ricino	Arkema	-

15

Tabla 11

Características	Método	Lote 3
Sustancias volátiles, %	NF ISO 665	5,2
Materia grasa, % MS	NF ISO 659	52,2
Acidez de la materia grasa, mg KOH/g	EN 14104	0,6

El ensayo se reprodujo tal como se describe en el documento US 7.112.229. Como catalizador se utilizó etilato de sodio al 96%. También, puesto que no se indicaba la cantidad de etilato, se consideró que el esquema de procedimiento ilustrado en la figura 1 de dicho documento expresaba un valor en equivalentes de etilato, es decir, 40 g. Análogamente, el ensayo se reprodujo en presencia de una semilla seca hasta el 0,5% de humedad.

20 Las figuras 2 y 3 adjuntas y la tabla 12 presentan los balances de materia obtenidos. La figura 1 presenta el balance según el documento US 7.112.229. La figura 2 presenta el balance según el ejemplo comparativo 5.

25 Las figuras 2 y 3 y la tabla 12 ponen de manifiesto una diferencia muy significativa entre las masas de productos y de coproductos circulantes. A modo de ejemplo: + 250% de etanol recuperado en la torta, - 100% de éster etílico y de glicerina pues ninguno de estos 2 productos diana se recupera, - 40% de extracto seco en el extracto graso. El extracto seco del extracto graso es monofásico y tiene aspecto de licor (más viscoso que el éster etílico). No se obtiene decantación alguna de glicerina.

Tabla 12

Rendimiento	Ejemplo según el documento US 7112229	Ensayo comparativo	Diferencia entre los 2 ensayos (%)
Torta seca, g	520	646	+ 24%
Etanol recuperado de la torta g	80	281	+ 250%
Extracto seco, g	560	337	- 40%
Éster etílico, g	505	0,0	- 100%
Glicerina, g	55	0,0	- 100%

Un análisis más detallado del extracto seco del extracto graso se realizó por determinación de su contenido en éster etílico y glicéridos (mediante CG) así como su contenido en cenizas (el índice de ceniza permite cuantificar la cantidad de sodio presente en forma de sales, jabones y catalizador sin consumir). Los inventores han obtenido los resultados siguientes:

- 5 - Ésteres etílicos: no detectado
 - Triglicéridos: 100%
 - Diglicéridos: no detectado
 - Monoglicéridos: no detectado
 - Cenizas: 0,4%.

- 10 El extracto seco del extracto graso solo está constituido, desde el punto de vista de los lípidos, por triglicéridos no transformados en ésteres. El contenido en cenizas indica que el sodio es poco presente en el extracto graso y no en forma de jabones como cabría suponer. Probablemente, el sodio queda atrapado en la torta. Finalmente, el análisis cromatográfico no detectó la presencia de ésteres.

- 15 En conclusión, parece por tanto que el procedimiento descrito en el documento US 7.112.229 no produce éster etílico del ácido ricinoleico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción selectiva de ésteres de ácidos grasos funcionalizados a partir de semillas de plantas oleaginosas que comprende:
 - a. al menos una etapa de extracción de ésteres de ácidos grasos que consiste en la introducción simultánea en un reactor que contiene dichas semillas de un alcohol ligero anhidro, un catalizador básico, y de un disolvente de extracción no miscible con dicho alcohol ligero y en el que dicho éster de ácido graso funcionalizado no es soluble, lo que conduce a la obtención de una mezcla de ésteres y glicerol, y
 - b. al menos una etapa de extracción selectiva de los ésteres de ácidos grasos funcionalizados mediante la introducción en el reactor de dicho disolvente de extracción en contracorriente con respecto al alcohol ligero, lo que lleva a obtener una fase alcohólica enriquecida en ésteres de ácidos grasos funcionalizados de una fase de disolvente que contiene los otros ésteres de ácidos grasos no funcionalizados, de una fase glicerol y una torta.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el alcohol ligero es metanol.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2 donde el catalizador alcalino es hidróxido de sodio.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 donde el disolvente de extracción es hexano.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende al menos dos etapas de extracción
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende 5 etapas de extracción.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende además una etapa de acondicionamiento de las semillas realizada previamente, donde dicha etapa de acondicionamiento comprende una primera operación de compactación de las semillas, seguida por una operación de secado de las semillas compactadas.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 donde la etapa de acondicionamiento de las semillas incluye además una operación de precalentamiento de las semillas a una temperatura inferior o igual a 100°C, que se lleva a cabo antes de la operación de compactación.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 y 8 donde la operación de secado de las semillas compactadas se realiza rápidamente tras la compactación, en menos de una hora, preferentemente después de 5 a 10 minutos, a una temperatura suficiente para reducir el índice de humedad de las semillas al 2 % en peso o menos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 donde el éster de ácido graso funcionalizado es un éster de ácido graso hidroxilado.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 donde dichas semillas son semilla de ricino y dicho éster de ácido graso hidroxilado es éster ricinoleico.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 donde dicha fase alcohol enriquecida en ésteres de ácidos grasos hidroxilados se somete a una sucesión de reacciones químicas que llevan a la obtención de ácido 11-amino undecanoico.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 donde dicho disolvente de extracción es gasóleo, kerdane o queroseno, donde dicha fase alcohol empobrecida en ésteres de ácidos grasos hidroxilados se utiliza como biodiésel.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 donde el éster de ácido graso funcionalizado es un éster de ácido graso epoxidado.

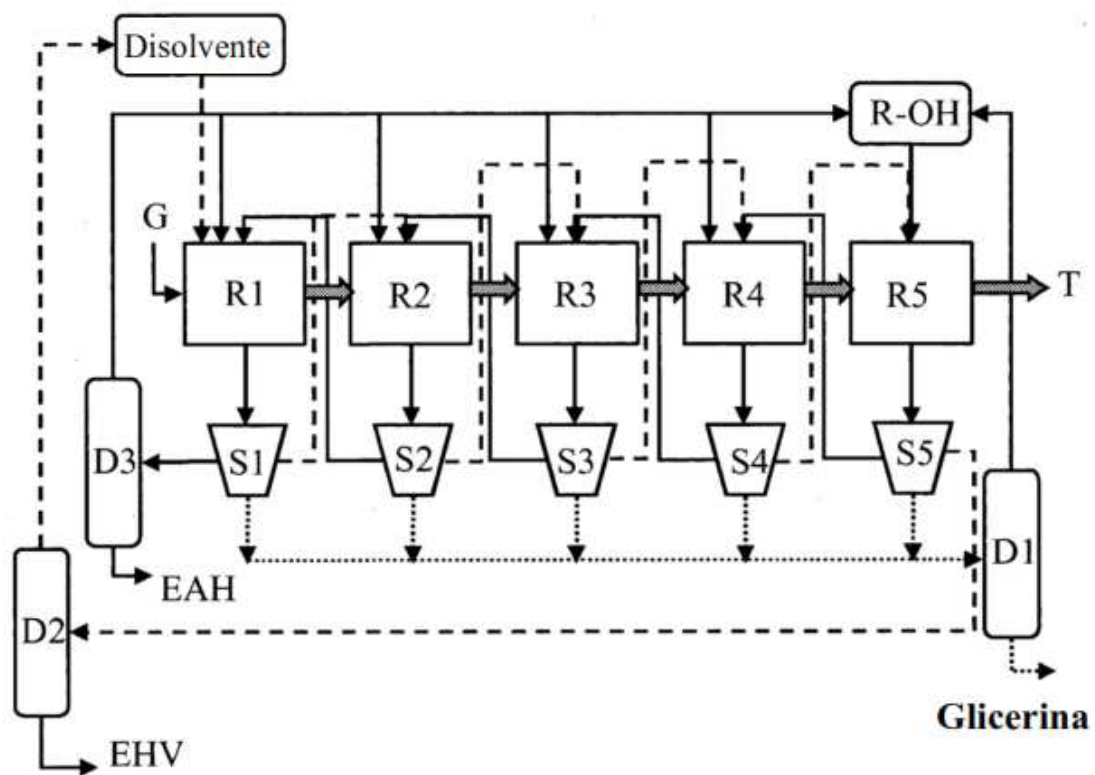


Figura 1

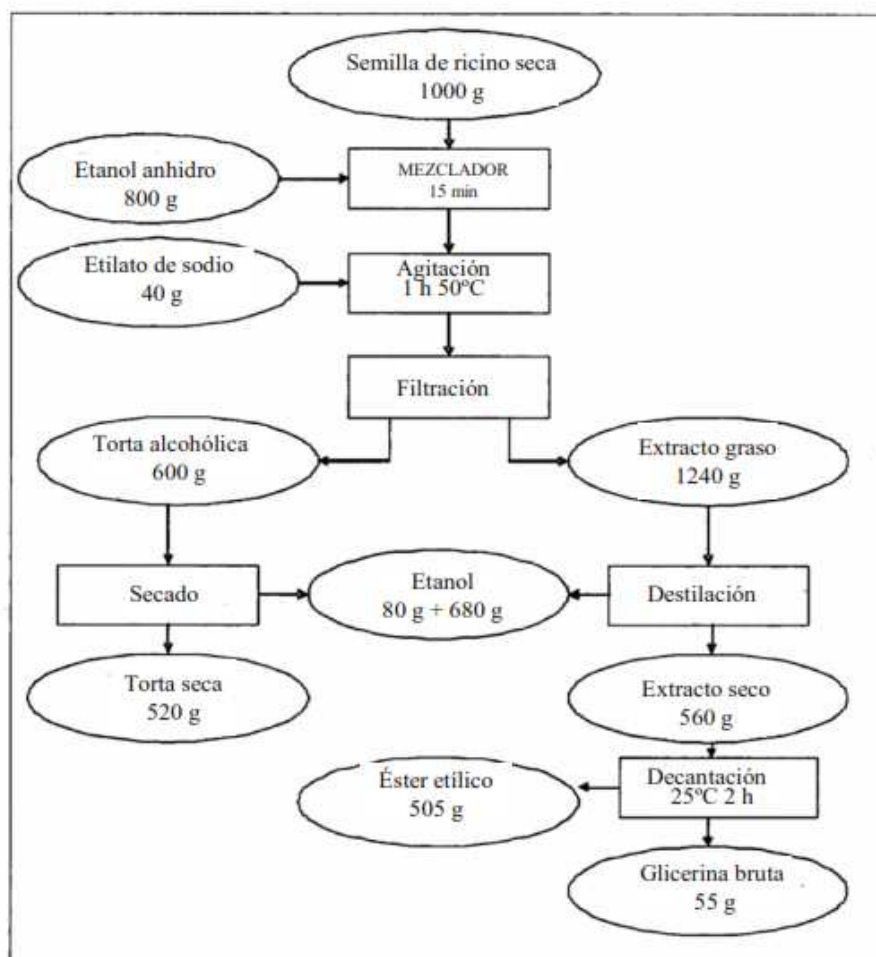


Figura 2

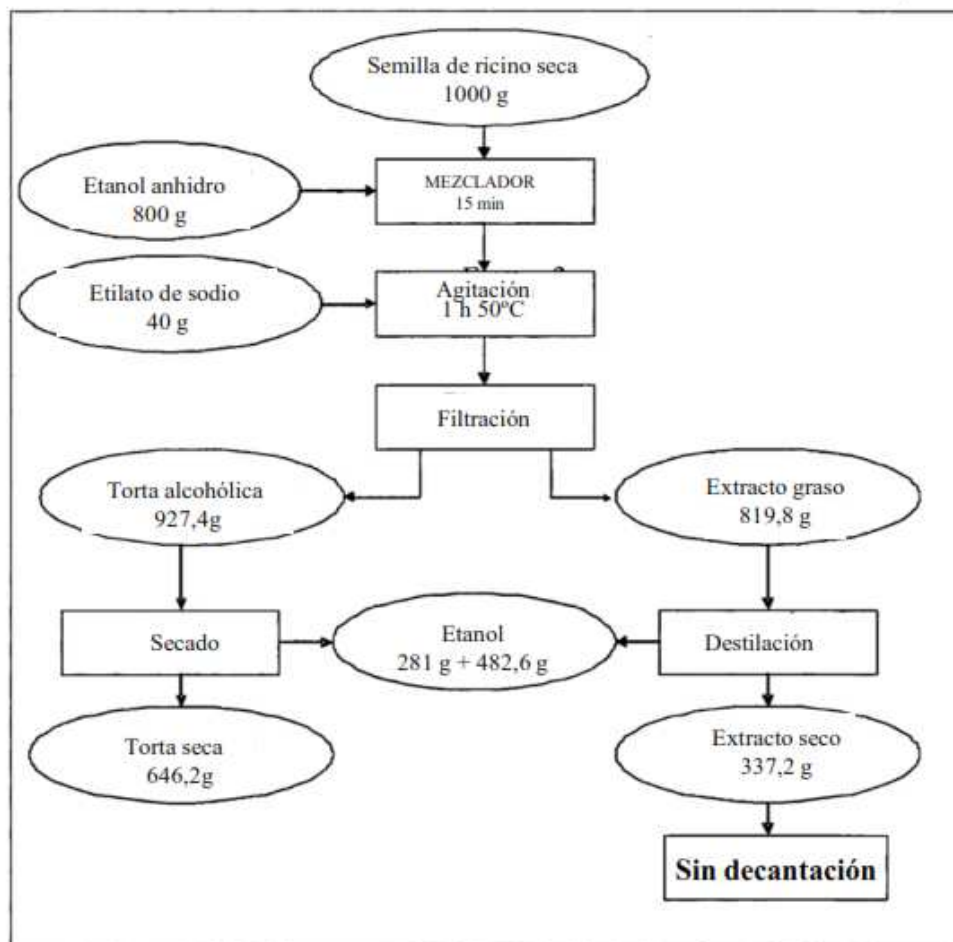


Figura 3