



TRIANA, URIBE & MICHELSEN

DOCTOR
JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
JEFE DE LA DIRECCIÓN DE NUEVAS CREA/
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y CC
E. S.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-052151-00003-0000

Fecha: 2011-09-20 16:56:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 67

EXPEDIENTE No. : 11052151
SOLICITANTE : INVENTURE CHEMICAL, INC.
REFERENCIA : SOLICITUD DE REGISTRO DE LA PATENTE
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL, AZÚCARES
CELULÓSICOS Y PÉPTIDOS DE LA
ESTERIFICACIÓN SIMULTÁNEA Y
ALCOHÓLISIS/HIDRÓLISIS DE
MATERIALES CON SUSTITUYENTES QUE
CONTIENEN ACEITE QUE INCLUYEN
FOSFOLÍPIDOS Y CONTENIDO CELULÓSICO
Y PEPTÍDICO
CODIGO : 444

Respuesta al requerimiento contenido en el oficio No. 8896

JUAN CARLOS URIBE RESTREPO, mayor de edad, domiciliado en la ciudad de Bogotá D.C, República de Colombia, abogado titulado e identificado como aparece al pie de mi firma, actuando en mi calidad de apoderado de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.**, con domicilio en los Estados Unidos de América, me permito dar respuesta al requerimiento proferido por su Despacho, mediante oficio No. 8896 notificado por fijación en lista de 3 de junio de 2011, y conforme a la prórroga presentada el 1 de agosto de 2011, anexo los documentos que se mencionan a continuación:

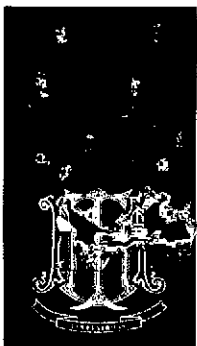
1. El nuevo texto de la invención en la que son ajustadas las unidades de medida, y con ello solo fueron utilizadas las Unidades del Sistema Internacional de Medidas, como fue requerido por el oficio No. 8896.
2. Copia auténtica del documento de poder otorgado a mí favor, por la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.**, firmado por el Director Ejecutivo de la mencionada compañía, acompañado del certificado notarial que acredita la existencia y representación de la sociedad, legalizado por el Sistema de la Apostilla.

El mencionado documento se encuentra acompañado de la respectiva traducción al idioma Español, abonada por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

Es pertinente señalar que en el mismo certificado notarial que acredita la existencia y representación legal de la sociedad, se legaliza la firma sentada por el señor **MARK TEGAN** como inventor de la patente arriba indicada, y que se enuncia a continuación.

3. Copia auténtica de la cesión firmada por el señor **MARK TEGAN**, por medio del cual se ceden los derechos sobre la respectiva invención, a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.**

Solicito a esa entidad analizar el mencionado documento, en conjunto con el poder de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.** ya que en ambos aparece el



señor **MARK TEGAN en su calidad de Director Ejecutivo** de la mencionada sociedad, otorgándonos poder para actuar, y en el otro aparece **MARK TEGAN como persona natural** que cede sus derechos, a favor de mí poderdante.

Por tanto, las firmas que aparecen en los mencionados documentos, se presentaron ante el mismo notario, en el mismo certificado.

Es así, como el mencionado documento, también se encuentra acompañado de su traducción al Idioma Español, legalizada por el Sistema de Apostilla, abonada por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

4. Copia auténtica de la cesión firmada por el señor **WILLIAM W. BERRY** ante Notario Público, por medio del cual se ceden los derechos sobre la respectiva invención, a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.**

El mencionado documento se encuentra legalizado por el Sistema de la Apostilla, con traducción oficial al idioma Español, avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

5. Copia auténtica de la cesión firmada por el señor **WILLIAM RUSTY SUTTERLIN** ante Notario Público, por medio del cual se ceden los derechos sobre la respectiva invención, a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL, INC.**

El mencionado documento se encuentra legalizado por el Sistema de la Apostilla, con traducción oficial al idioma Español, avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

6. En consecuencia de lo anterior, solicitamos a ésta entidad que tenga en cuenta los documentos acá aportados, y que acreditan el cumplimiento de los requerimientos contenidos en el oficio No. 8896, y por tanto, la presente invención sea publicada en la Gaceta de la Propiedad Industrial.

Del Señor Jefe de la Dirección,


JUAN CARLOS URIBE
C.C. 79.159.313 de Usaquén
T.P.A. 54493 del C.S. de la J.

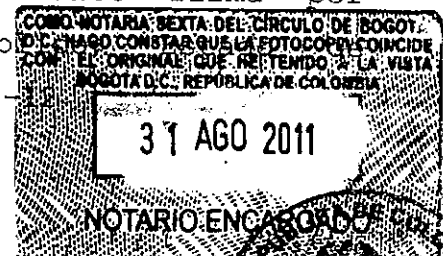
Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la **APOSTILLA** No. **201111152** de 29 de julio de 2011 expedida en el Estado de Washington en Estados Unidos de América relacionado con una cesión a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL INC.** y un documento de poder otorgado por la misma sociedad.

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Documento de cesión: firmado el día 24 de mayo de 2011 por Mark Tegen (cedente) y Mark Tegen (Director Ejecutivo del cesionario), diligenciado en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace necesaria su traducción.

Documento de poder: Firmado el 24 de mayo de 2011 en Washington, Estados Unidos de América por firma ilegible, en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna derecha del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción.

Certificado notarial: Ejecutado el 24 de mayo de 2011, en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna derecha del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción, legalizado mediante firma por Natalie Nicole Carlisle, notario público en el Estado de Washington, cuya comisión termina el 10-21-11.



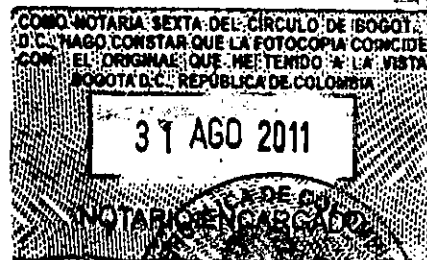
APOSTILLA

Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por Natalie Nicole Carlisle
3. Actuando en su calidad de Notario público, Estado de Washington
4. Lleva el sello/estampilla de Natalie Nicole Carlisle

CERTIFICADO

5. En Olympia, Washington
 6. El 29 de julio de 2011
 7. Por Sam Reed, Secretario de Estado
 8. NO. **201111152**
 9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Washington
 10. Firma: Dado bajo mi firma y el Sello del Estado de Washington en Olympia, la capital del Estado
- Firmado por Sam Reed, Secretario de Estado



Jimena Escobar
JIMENA ESCOBAR
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1992.

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES
 31 AGO 29 12:22
 090999
Jimena Escobar
 REGISTRADO
 DEL TEXTO

UNITED STATES OF AMERICA

The State of



Washington

Secretary of State
APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: **United States of America**

2. This public document has been
signed by:

NATALIE NICOLE CARLISLE

3. acting in the capacity of:

Notary Public, state of Washington

4. bears the seal/stamp of:

NATALIE NICOLE CARLISLE

CERTIFIED

5. at: **Olympia, Washington**

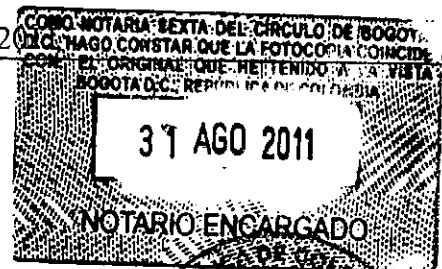
6. the: 29 day of July, 20

7. by: **Sam Reed, Secretary of State**

8. No: 201111152

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



Given under my hand and seal
of Washington at Olympia

Sam Reed

Sam Reed, Secretary of State



TRIANA, URIBE & MICHELSEN

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 24th day of MAY (month), 201 1 (year) appeared before me MARK NATHALIE NICOLE CARLISLE, who I know personally and who signed this document as representative of the corporation or company named

INVENTURE, MARK TEGEN, CEO
Chemical

Consequently, I certify:

1. That I have seen the following documents (with date and origin):

- 1.1. ASSIGNMENT AGREEMENT
- 1.2. REPRESENTATION AND P.O.A
- 1.3. BYLAWS OF INVENTURE CHEMICAL, INC

2. That the above documents prove the following:

2.1. That the corporation or company Inventure Chemical Inc. was constituted and exists in accordance with the laws of the State of Washington

2.2. That the domicile of said corporation or company is Tuscaloosa, Alabama

2.3. That the corporation or company is developing its corporate or company activities and that the purpose for which the present power of attorney is granted is comprised within the corporation or company purposes.

2.4. That (Mr.) Mark Tegen

is authorized to grant the present power of attorney.

City Gig Harbor

State WASHINGTON

Country PUERTO RICO. USA

Notary Public

* Documents must be identified with date and origin

Signature/Firmado:

Natalie Nicole Carlisle

NATHALIE NICOLE CARLISLE

COMMISSION EXPIRES: 10/21/12

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 24 (día) de MAYO (mes) de 201 1 (año) se hizo presente ante mí el Señor Mark Tegen, CEO MARK TEGEN (a) (nombre), a quien conozco personalmente y que firma éste documento en representación de la sociedad denominada

INVENTURE CHEMICAL INC

En consecuencia certifico lo siguiente:

1. Que he revisado los siguientes documentos (con fecha y origen):

- 1.1. CESION
- 1.2. REPRESENTACIÓN Y PODER
- 1.3. ESTATUTOS DE INVENTURE CHEMICAL, INC

2. Que estos documentos prueban:

2.1. Que la sociedad INVENTURE CHEMICAL INC (nombre) fue constituida y que existe de acuerdo con las leyes de ESTADO DE WASHINGTON

2.2. Que el domicilio de esta sociedad es TUSCA

2.3. Que esta compañía desarrolla actualmente su objeto social y que el objeto del poder que se otorga está comprendido dentro del mismo.

2.4. Que el Señor (a) Mark Tegen

está autorizado para otorgar este poder.

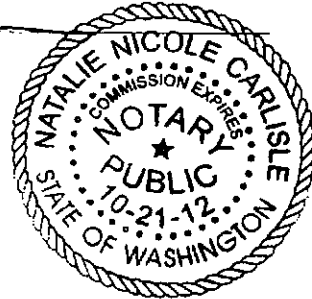
Ciudad GIG HARBOR

Estado WASHINGTON

País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Notario Público

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

ASSIGNMENT AGREEMENT

The undersigned Mark Tegen,
a natural person with nationality of
U.S. and domiciled in
Gr. Harbor, Washington, (hereinafter the
ASSIGNOR) and by on the other part, **INVENTURE
CHEMICAL, INC.**, a corporation organized and
existing in accordance with the laws of USA,
with principal office at USA, duly
represented to sign this agreement by
MARK TEGEN (CEO), domiciled in
U.S.A., identified as appears
below, (hereinafter called ASSIGNEE), have celebrated
this patent assignment agreement with the following
clauses:

FIRST CLAUSE: The ASSIGNOR is the inventor of
the following patent:

TITLE: "PRODUCTION OF BIODIESEL,
CELLULOSIC SUGARS, AND PEPTIDES FROM
THE SIMULTANEOUS ESTERIFICATION AND
ALCOHOLYSIS/HYDROLYSIS OF MATERIALS
WITH OIL- CONTAINING SUBSTITUENTS
INCLUDING PHOSPHOLIPIDS AND CELLULOSIC
AND PEPTIDIC CONTENT"

Corresponding to **PCT/US2009/059248**

SECOND CLAUSE: The ASSIGNOR states hereby,
that it assigns, free of any encumbrances the ownership
and all and any rights and privileges inherent to the
patent application mentioned in the first clause
hereunder, on behalf of the ASSIGNEE, being therefore
entitled to consider itself as the sole proprietor and to
dispose of said rights as it may be consider convenient
for its interests. This agreement shall be deemed to be
effective as of 2010.

THIRD CLAUSE: The ASSIGNEE states that it
acknowledges and agrees the mentioned assignment.

FOURTH CLAUSE: This Agreement shall be recorded
before the Patent Office (Division of New Creations) of
the Superintendence of Industry and Commerce of the
Republic of Colombia by the ASSIGNEE.

CONTRATO DE CESION

Entre los suscritos a saber, por una
parte MARK TEGEN,
persona natural de nacionalidad
USA/AMERICANA con domicilio en
Gr. Harbor, Washington (en adelante el CEDENTE),
y por la otra parte, **INVENTURE CHEMICAL, INC**
sociedad organizada y existente conforme a las leyes
de USA, con oficina principal en
USA, debidamente representada en
este acto por MARK TEGEN (Director Ejecutivo)
domiciliada(o) en USA,
identificada como aparece al pie de la firma (en
adelante denominado **EL CESIONARIO**), hemos
celebrado el presente contrato de cesión de patente
contenido en las siguientes cláusulas:

CLÁUSULA PRIMERA: El CEDENTE es inventor
de la siguiente patente:

TITULO: PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
AZÚCARES CELULÓSICOS Y PÉPTIDOS
DE LA ESTERIFICACIÓN SIMULTANEA
Y ALCOHOLISIS/HIDRÓLISIS DE MATERIALES
CON SUSTITUYENTES QUE CONTIENEN ACEITE
QUE INCLUYEN FOSFOLÍPIDOS Y CONTENIDO
CELULÓSICO Y PEPTÍDICO

Correspondiente a la **PCT/US2009/059248**

CLÁUSULA SEGUNDA: EL CEDENTE declara
por el presente contrato, que cede libre de gravámenes
la titularidad **COMO NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ**
inherentes a la **NOTARIO ENCARGADO**
relacionada en **CLÁUSULA PRIMERA** del presente
contrato, a favor de **EL CESIONARIO**, haciendo por
consecuente de **NOTARIO ENCARGADO** en adelante, considerarse
último el único dueño de los derechos derivados de la
patente y disponer **NOTARIO ENCARGADO** para
convenir a sus intereses. Este contrato es **NOTARIO ENCARGADO**
efectivo desde el 2010.

CLAUSULA TERCERA: El CESIONARIO por
su parte, declara aceptar la mencionada cesión.

CLAUSULA CUARTA: El presente Contrato de
Cesión se inscribirá ante la **NOTARIO ENCARGADO**
Creaciones de la Superintendencia de Industria y
Comercio de Colombia por **EL CESIONARIO**.

Calle 93 B No. 12 - 48 P. 4 Bogotá, Colombia

Tels.: (57-1) 601 9660 - 621 5810 Fax: (57-1) 611 4209 - 635 1914

E-mail: tum@tumnet.com Website: http://www.tumnet.com



TRIANA, URIBE & MICHELSEN

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Mark Tegan
(Chief Executive
Officer)

in representation of Inventure
Chemical Inc

domiciled in Gig Harbor,
Washington (State), United
States of America

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint **FERNANDO TRIANA**, tpa. No. 45.265 c.c. No. 79.154.036; **LAURA MICHELSEN**, tpa. No. 67.897 c.c. No. 39.783.287; **JUAN CARLOS URIBE**, tpa. No. 54.493 c.c. No. 79.159.313 and **JUAN PABLO TRIANA**, tpa. 63.077 c.c. No. 79.487.222; domiciled at Calle 93 B No. 12-48 P. 4, Bogotá, D.C., Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property and intellectual matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second or third alternate representative is to replace the first or second one, or when the second or third is to replace the principal one. In such cases, the principal representative, shall state his intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia,

REPRESENTACIÓN Y PODER

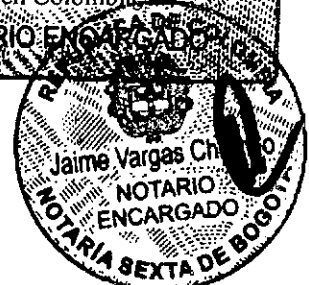
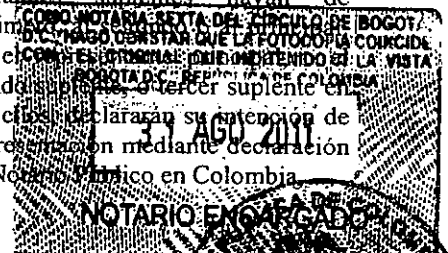
Yo (nosotros), abajo suscrito(s)

MARK TEGAN
(Director Ejecutivo)

en representación de INVENTURE
CHEMICAL INC

domiciliado(s) en GIG HARBOR,
WASHINGTON, ESTADOS UNIDOS
DE AMERICA

por el presente nombro (nombramos) a **FERNANDO TRIANA**, tpa. No. 45.265 c.c. No. 79.154.036; **LAURA MICHELSEN**, tpa. No. 67.897 c.c. No. 39.783.287; **JUAN CARLOS URIBE**, tpa. No. 54.493 c.c. No. 79.159.313 y **JUAN PABLO TRIANA**, tpa. 63.077 c.c. No. 79.487.222; domiciliados en la Calle 93 B No. 12-48 P. 4, Bogotá, D.C., Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1ro. del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquel. La misma regla se aplicará cuando el segundo y tercer representantes suplentes hayan de reemplazar al principal, caso en el que la fotocopia coincide con el original. En tales casos, el primero, o segundo o tercer suplente en su caso, o todos ellos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia.

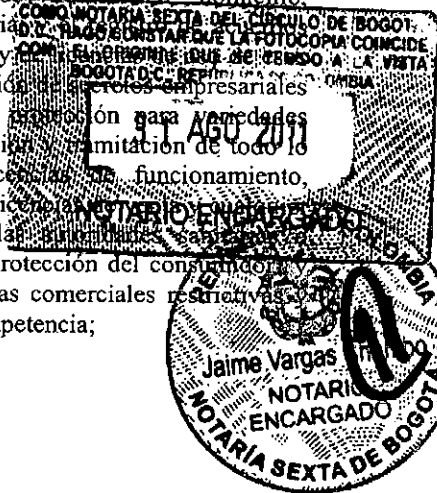




TRIANA, URIBE & MICHELSEN

or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in cases of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second or third alternate in their turn cases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second or third alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first or second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) intellectual property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before national and/or international arbitration tribunals in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, layout-designs of integrated circuits, utility models and industrial designs; the registration of marks and trade slogans; the deposit of commercial names and trade emblems; the obtainment of the declaration and authorization of denominations of origin; renewal, payment of the annuity fees, assignment, license, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of commercialization agreements and licenses of use of the above rights; b) Protection of trade secrets; c) Obtainment of plant variety protection; d) Obtainment of functioning licenses, health registrations and sale licenses any other petition before the sanitary or administrative authorities; e) Protection to the consumers and actions against restrictive commercial practices and competence promotion; or por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero;

y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo o tercer suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero o segundo o tercer suplente en su caso. Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad intelectual y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento nacionales y/o internacionales en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, de los esquemas de trazado de circuitos integrados, modelos de utilidad y diseños industriales, el registro de marcas y de lemas comerciales; el depósito de nombres comerciales y enseñas; la obtención de la declaración y de la autorización de denominaciones de origen; su renovación, pago de anualidades de mantenimiento, traspaso, licencia, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y de oficio; b) Protección de secretos empresariales; c) Obtención de la autorización para variedades vegetales; d) Obtención de licencias de funcionamiento, registros sanitarios, licencias de funcionamiento, otra petición ante las autoridades sanitarias y administrativas; e) Protección del consumidor y acciones por prácticas comerciales restrictivas y promoción de la competencia;





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

f) Obtainment of copyright registrations for any type of artistic, literary, scientific, musical, video, films, video games, choreography works, software or any other production in the artistic, scientific or literary fields capable of being reproduced or expressed by any means known now or in the future; Registration of agreements related with the execution or transfer of intellectual property rights; Obtention of reduced postal tariff; g) Registration of domain names; their renewal, assignment, change of name, change of domicile, cancellation and any other acts related with their management. h) Actions of repossession, of opposition, cancellation, nullity, infringement of rights, custom procedures, writ of mandamus, unfair competition, granting of licenses; and in general the civil, constitutional, criminal and administrative suits relating to all those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, execute license agreements, assignment agreements, file extraordinary remedies such as nullification and/or revision and/or supplication of court decisions, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, assign, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a Power of Attorney.

f) Obtención del registro de derechos de autor para cualquier tipo de obra artística, literaria, científica, musical, videográfica, cinematográfica, coreográficas, o cualquier otra producción, en el campo artístico, científico, o literario capaz de ser reproducido o expresado por cualquier medio conocido ahora o por conocer en el futuro; Registro de contratos relacionados con la ejecución o transferencia de derechos intelectuales; Obtención de tarifa postal reducida; g) Registro de nombres de dominio, su renovación, traspaso, cambio de nombre, cambio de domicilio, cancelación y demás actos relacionados con su administración. h) Las acciones reivindicatorias, de oposición, de cancelación, de nulidad, de infracción de derechos, de medidas cautelares, de medidas en frontera, de tutela, de competencia desleal, de concesión de licencias y en general los procesos civiles, constitucionales, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con todos estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan; y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, suscribir contratos de licencia, contratos de cesión, presentar recursos extraordinarios de casación y/o revisión y/o suplica, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, transigir, renunciar y ratificar, como NOTARIO SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ, DGO BOGOTÁ QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

Given and Signed this/Dado y firmado hoy

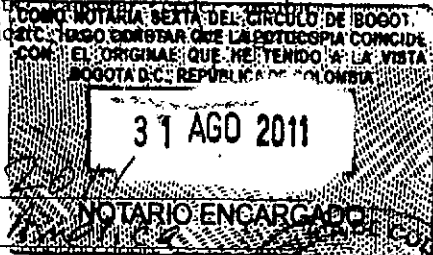
May 24 2011

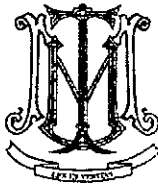
in/en

Washington, United States of America

Signature/Firma

[Handwritten signature]





FIFTH CLAUSE: This Agreement is valid and obligatory for the **ASSIGNOR**, his successors or assignees.

CLAUSULA QUINTA: Esta cesión es válida y obligatoria frente a **EL CEDENTE** sus sucesores o asignatarios.

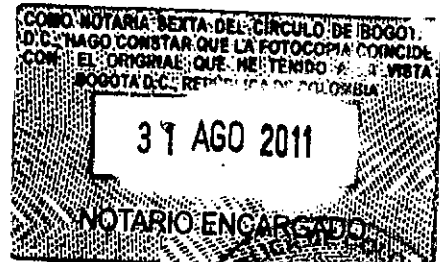
Signed/Firmado el May day of/de 24, two thousand and ten (2010) in two (2) copies of the same value and content/ en dos (2) ejemplares del mismo tenor y valor.

THE ASSIGNOR/ EL CEDENTE

Mark Tegen

THE ASSIGNEE/ EL CESIONARIO

Mark Tegen, CEO, Inventure Chemical
Name:





STATE OF ALABAMA

OFFICE OF THE SECRETARY OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: *United States of America*

This public document

2. has been signed by

Lynnette Scales

3. acting in the capacity of

Notary Public

4. bears the seal/stamp of

Lynnette Scales

State of Alabama

CERTIFIED

5. at

Montgomery, Alabama

6. the

29th day of July 2011

7. by

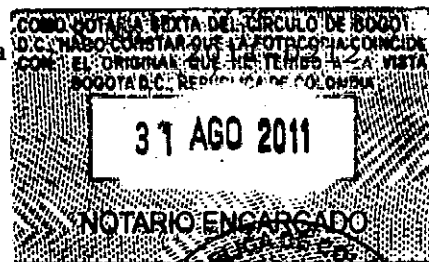
Secretary of State, State of Alabama

9. Seal/Stamp



10. Signature:

Beth Chapman
Beth Chapman





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

ASSIGNMENT AGREEMENT

The undersigned William Rusty Sutterlin, a natural person with nationality of USA and domiciled in Hoover, Alabama, (hereinafter the ASSIGNOR) and by on the other part, **INVENTURE CHEMICAL, INC.**, a corporation organized and existing in accordance with the laws of USA, with principal office at USA, duly represented to sign this agreement by MARK TEWAN (Chief Executive Officer), domiciled in USA, identified as appears below, (hereinafter called ASSIGNEE), have celebrated this patent assignment agreement with the following clauses:

FIRST CLAUSE: The ASSIGNOR is the inventor of the following patent:

TITLE: "PRODUCTION OF BIODIESEL, CELLULOSIC SUGARS, AND PEPTIDES FROM THE SIMULTANEOUS ESTERIFICATION AND ALCOHOLYSIS/HYDROLYSIS OF MATERIALS WITH OIL-CONTAINING SUBSTITUENTS INCLUDING PHOSPHOLIPIDS AND CELLULOSIC AND PEPTIDIC CONTENT"

Corresponding to **PCT/US2009/059248**

SECOND CLAUSE: The ASSIGNOR states hereby, that it assigns, free of any encumbrances the ownership and all and any rights and privileges inherent to the patent application mentioned in the first clause hereunder, on behalf of the ASSIGNEE, being therefore entitled to consider itself as the sole proprietor and to dispose of said rights as it may be consider convenient for its interests. This agreement shall be deemed to be effective as of April 7, 2011.

THIRD CLAUSE: The ASSIGNEE states that it acknowledges and agrees the mentioned assignment.

FOURTH CLAUSE: This Agreement shall be recorded before the Patent Office (Division of New Creations) of the Superintendence of Industry and Commerce of the Republic of Colombia by the ASSIGNEE.

CONTRATO DE CESION

Entre los suscritos a saber, por una parte WILLIAM RUSTY SUTTERLIN, persona natural de nacionalidad AMERICANA con domicilio en HOOPER, ALABAMA (en adelante el CEDENTE), y por la otra parte, **INVENTURE CHEMICAL, INC** sociedad organizada y existente conforme a las leyes de USA, con oficina principal en USA, debidamente representada en este acto por MARK TEWAN (Director Ejecutivo), domiciliada(o) en USA, identificada como aparece al pie de la firma (en adelante denominado **EL CESIONARIO**), hemos celebrado el presente contrato de cesión de patente contenido en las siguientes cláusulas:

CLÁUSULA PRIMERA: El CEDENTE es inventor de la siguiente patente:

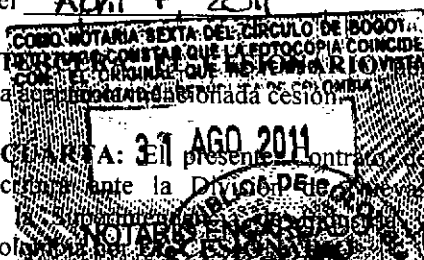
TITULO: PRODUCCIÓN DE BIODIESEL, AZÚCARES CELULÓSICOS Y PÉPTIDOS DE LA ESTERIFICACIÓN SIMULTÁNEA Y ALCOHÓLISIS/HIDRÓLISIS DE MATERIALES CON SUSTITUYENTES QUE CONTIENEN ACETATE QUE INCLUYEN FOSFOLÍPIDOS Y CONTENIDO CELULÓSICO Y PÉPTIDICO

Correspondiente a la **PCT/US2009/059248**

CLÁUSULA SEGUNDA: EL CEDENTE declara por el presente contrato, que cede libre de gravámenes la titularidad y todos los derechos y privilegios inherentes a la solicitud de registro de la patente relacionada en la Cláusula Primera del presente contrato, a favor de **EL CESIONARIO**, pudiendo por consiguiente de hoy en adelante, considerarse este último el único dueño de los derechos derivados de la patente y disponer de tales derechos como mejor convenga a sus intereses. Este acuerdo se reputa efectivo desde el April 7, 2011.

CLAUSULA TERCERA: El presente contrato de Cesión se inscribe ante la División de Nuevas Creaciones de la Superintendencia de Industria y Comercio de Colombia, en conformidad con lo establecido en la Ley 1173 de 2008.

CLAUSULA CUARTA: El presente contrato de Cesión se inscribe ante la División de Nuevas Creaciones de la Superintendencia de Industria y Comercio de Colombia, en conformidad con lo establecido en la Ley 1173 de 2008.



Calle 93 B No. 12 - 48 P. 4 Bogotá, Colombia

Tels.: (57-1) 601 9660 - 621 5810 Fax: (57-1) 611 4209 - 635 1914

E-mail: tum@tumnet.com Website: http://www.tumnet.com



FIFTH CLAUSE: This Agreement is valid and obligatory for the **ASSIGNOR**, his successors or assignees.

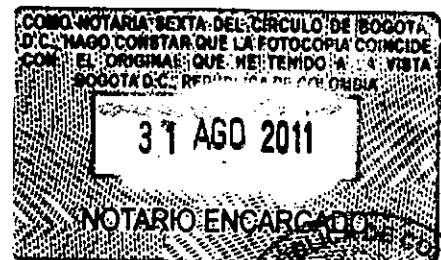
CLAUSULA QUINTA: Esta cesión es válida y obligatoria frente a **EL CEDENTE** sus sucesores o asignatarios.

Signed/Firmado el April 11, 2011 day of/de April 11, 2011, two thousand and ten (2010)/ in two (2) copies of the same value and content/ en dos (2) ejemplares del mismo tenor y valor.

THE ASSIGNOR/ EL CEDENTE William Ruiz Sotter

THE ASSIGNEE/ EL CESIONARIO [Signature]

Mark Tegen, CEO, Inventure Chemical
Name:





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 11 day of April (month), 2011 (year)
appeared William Rusty Sutterlin before me
who I know personally and who signed this document
as representative of the corporation or company
named _____

Consequently, I certify:

1. That I have seen the following documents (with
date and origin):

- 1.1. Assignment
- 1.2. _____
- 1.3. _____

2. That the above documents prove the following:

2.1. That the corporation or company

was constituted and exists in accordance with the
laws _____

2.2. That the domicile of said corporation or company
is _____

2.3. That the corporation or company is developing
its corporate or company activities and that the
purpose for which the present power of attorney is
granted is comprised within the corporation or
company purposes.

2.4. That Mr. (Mrs.) _____

is authorized to grant the present power of attorney.

City _____

State ALABAMA

Country USA

Notary Public

* Documents must be identified with date and origin.

Signature/Firmado: _____

Garnette Scales
Notary Public
State of Alabama at Large
Commission Expires: 12-2-13

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 11 (día) de ABRIL
(mes) de 2011 (año) se hizo presente ante mí el
Señor WILLIAM RUSTY SUTTERLIN (a)
(nombre), a quien conozco personalmente y que firma
éste documento en representación de la sociedad
denominada _____

En consecuencia certifico lo siguiente:

1. Que he revisado los siguientes documentos (con
fecha y origen):

- 1.1. CESIÓN
- 1.2. _____
- 1.3. _____

2. Que estos documentos prueban:

2.1. Que la sociedad

(nombre) fue constituida y que existe de acuerdo con
las _____ leyes _____ de _____

2.2. Que el domicilio de esta sociedad
es _____

2.3. Que esta compañía tiene por objeto social y que el objeto social que se otorga
está comprendido dentro del mismo.

2.4. Que el Señor (a) _____ NOTARIO ENCARGADO

está autorizado para otorgar este poder

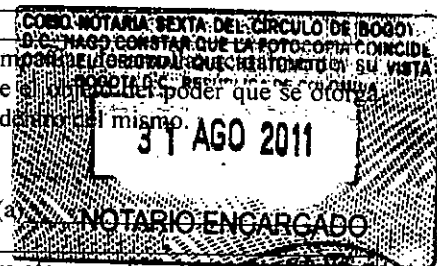
Ciudad _____

Estado ALABAMA

País ESTADOS UNIDOS

Notario Público

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.



Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la **APOSTILLA** No. **2011- 0212** de 29 de julio de 2011 expedida en el Estado de Alabama en Estados Unidos de América relacionado con una cesión a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL INC.**

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR-URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Documento de cesión: firmado el día 11 de abril de 2011 por William Rusty Sutterlin (cedente) y Mark Tegen (Director Ejecutivo del cesionario), diligenciado en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace necesaria su traducción.

Certificado notarial: Ejecutado el 11 de abril de 2011, en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna derecha del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción, legalizado mediante firma por Lynnette Scales, notario público, Estado de Alabama, comisión termina: 12-2-13

Estado de Alabama

Oficina del Secretario de Estado

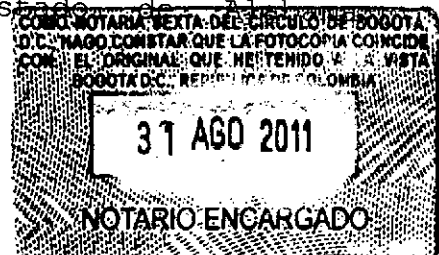
APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Lynnette Scales

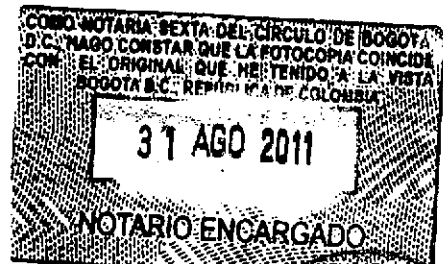


3. actuando en su calidad de Notario Público
4. Lleva el sello/estampilla de Lynnette Scales, Estado de Alabama

CERTIFICADO

5. En Montgomery, Alabama
6. El 29 de julio de 2011
7. Por Secretario de Estado, Estado de Alabama
8. NO. **2011- 0212**
9. Sello/Estampilla: El Gran Sello del Estado de Alabama
10. Firma: Beth Chapman Secretario de Estado

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR-URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1999



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

BOGOTÁ D.C. 29 AGO 12:22

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

31 AGO 2011

NOTARIO ENCARGADO



RECEBIDO
NECESARIEDAD
191 TERTIO

090975

Venezuela
ESTADO
BOGOTÁ D.C.



Department of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by VIVIANA A. RESTREPO

3. acting in the capacity of Notary Public of Florida

4. bears the seal/stamp of Notary Public, State of Florida

Certified

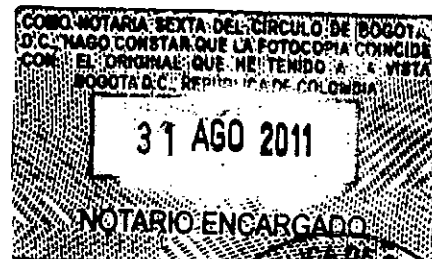
5. at Tallahassee, Florida

6. the Twenty-Ninth day of July, A.D., 2011

7. by Secretary of State, State of Florida

8. No. 2011-81472

9. Seal/Stamp:



10. Signature:

Secretary of State.





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

ASSIGNMENT AGREEMENT

The undersigned W. W. BERRY,
a natural person with nationality of
American and domiciled in
Florida, USA, (hereinafter the
ASSIGNOR) and by on the other part, **INVENTURE
CHEMICAL, INC.**, a corporation organized and
existing in accordance with the laws of USA,
with principal office at USA, duly
represented to sign this agreement by
Mark Tegon (Chief executive officer), domiciled in
USA, identified as appears
below, (hereinafter called ASSIGNEE), have celebrated
this patent assignment agreement with the following
clauses:

FIRST CLAUSE: The ASSIGNOR is the inventor of
the following patent:

TITLE: "PRODUCTION OF BIODIESEL,
CELLULOSIC SUGARS, AND PEPTIDES FROM
THE SIMULTANEOUS ESTERIFICATION AND
ALCOHOLYSIS/HYDROLYSIS OF MATERIALS
WITH OIL- CONTAINING SUBSTITUENTS
INCLUDING PHOSPHOLIPIDS AND CELLULOSIC
AND PEPTIDIC CONTENT"

Corresponding to **PCT/US2009/059248**

SECOND CLAUSE: The ASSIGNOR states hereby,
that it assigns, free of any encumbrances the ownership
and all and any rights and privileges inherent to the
patent application mentioned in the first clause
hereunder, on behalf of the ASSIGNEE, being therefore
entitled to consider itself as the sole proprietor and to
dispose of said rights as it may be consider convenient
for its interests. This agreement shall be deemed to be
effective as of 2010.

THIRD CLAUSE: The ASSIGNEE states that it
acknowledges and agrees the mentioned assignment.

FOURTH CLAUSE: This Agreement shall be recorded
before the Patent Office (Division of New Creations) of
the Superintendence of Industry and Commerce of the
Republic of Colombia by the ASSIGNEE.

CONTRATO DE CESION

Entre los suscritos a saber, por una
parte WILLIAM W. BERRY,
persona natural de nacionalidad
AMERICANA, con domicilio en
FLORIDA, USA, (en adelante el CEDENTE),
y por la otra parte, **INVENTURE CHEMICAL, INC**
sociedad organizada y existente conforme a las leyes
de USA, con oficina principal en
USA, debidamente representada en
este acto por Mark Tegon (Director Ejecutivo),
domiciliada(o) en USA,
identificada como aparece al pie de la firma (en
adelante denominado EL CESIONARIO), hemos
celebrado el presente contrato de cesión de patente
contenido en las siguientes cláusulas:

CLÁUSULA PRIMERA: El CEDENTE es inventor
de la siguiente patente:

TITULO: PRODUCCIÓN DE BIODIESEL,
AZÚCAROS CELULÓSICOS, Y PEPTIDOS DE LA
ESTERIFICACIÓN SIMULTANEA Y ALCOHOLISIS/
HIDROLISIS DE MATERIALES CON SUSTITUYENTES
QUE CONTIENEN ACEITE QUE INCLUYEN
FOSFOLÍPIDOS Y CONTENIDO CELULOSICO
Y PEPTIDICO

Correspondiente a la **PCT/US2009/059248**

CLÁUSULA SEGUNDA: EL CEDENTE declara
por el presente contrato, libre de gravámenes,
la titularidad y el derecho de explotación de la
patente mencionada en el presente contrato, inherentes a la
relacionada en la Cláusula Primera del presente
contrato, a favor de EL CESIONARIO, haciendo por
consiguiente desde ahora en adelante, considerarse
último el único dueño de los derechos derivados de la
patente y disponer de ella como le convenga a sus intereses.
Este contrato es efectivo desde el 2010.

CLAUSULA TERCERA: EL CESIONARIO
su parte, declara aceptar la mencionada cesión.

CLAUSULA CUARTA: El presente contrato de
Cesión se inscribirá ante la División de Nuevas
Creaciones de la Superintendencia de Industria y
Comercio de Colombia por EL CESIONARIO.



FIFTH CLAUSE: This Agreement is valid and obligatory for the **ASSIGNOR**, his successors or assignees.

CLAUSULA QUINTA: Esta cesión es válida y obligatoria frente a **EL CEDENTE** sus sucesores o asignatarios.

Signed/Firmado el 25th day of/de May, two thousand and ten (2010)/ in two (2) copies of the same value and content/ en dos (2) ejemplares del mismo tenor y valor.

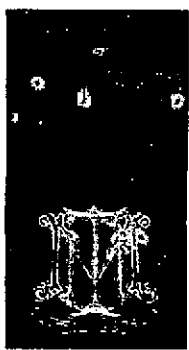
THE ASSIGNOR/ EL CEDENTE

W. Wes Berry

THE ASSIGNEE/ EL CESIONARIO

Name: Mark Tegan, CEO, Inventure Chemical





TRIANA, URIBE & MICHELSEN

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 25th day of May (month), 2011 (year)
appeared W. Wes Berry before me
who I know personally and who signed this document
as representative of the corporation or company
named _____

Consequently, I certify:

1. That I have seen the following documents (with date and origin):

- 1.1. Assignment
- 1.2. _____
- 1.3. _____

2. That the above documents prove the following:

2.1. That the corporation or company

was constituted and exists in accordance with the laws _____

2.2. That the domicile of said corporation or company is _____

2.3. That the corporation or company is developing its corporate or company activities and that the purpose for which the present power of attorney is granted is comprised within the corporation or company purposes.

2.4. That Mr. (Mrs.) _____

is authorized to grant the present power of attorney.
City Groveland
State FLORIDA
Country U.S.A.

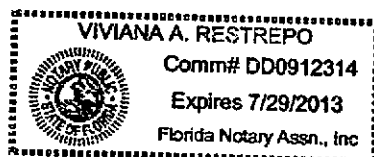
Notary Public

* Documents must be identified with date and origin

Signature/Firmado: Viviana A. Restrepo

LAKE COUNTY

5/25/11



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 25 (día) de Mayo
(mes) de 2011 (año) se hizo presente ante mí el
Señor W. Wes Berry (a)
(nombre), a quien conozco personalmente y que firma
éste documento en representación de la sociedad
denominada _____

En consecuencia certifico lo siguiente:

1. Que he revisado los siguientes documentos (con fecha y origen);

- 1.1. CESIÓN
- 1.2. _____
- 1.3. _____

2. Que estos documentos prueban:

2.1. Que la sociedad

(nombre) fue constituida y que existe de acuerdo con las leyes _____ de _____

2.2. Que el domicilio de esta sociedad es _____

2.3. Que esta compañía actualmente su objeto social y que el objeto del poder que se otorga está comprendido dentro del mismo.

2.4. Que el Señor (a) _____

está autorizado para otorgar este poder _____

Ciudad GROVELAND

Estado FLORIDA

País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Notario Público

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen



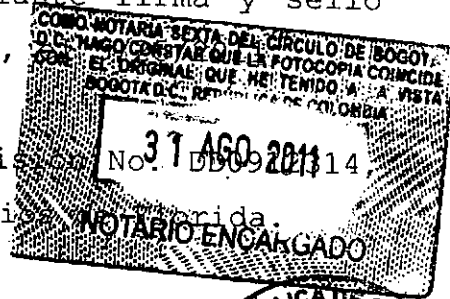
Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la **APOSTILLA** No. **2011- 81472** de 29 de julio de 2011 expedida en el Estado de Florida en Estados Unidos de América relacionado con una cesión a favor de la sociedad **INVENTURE CHEMICAL INC.**

22
Jimena Escobar Uribe
Traductor e Intérprete Oficial

Documento de cesión: firmado el día 25 de mayo de 2010 (sic) por W. Wes Berry (cedente) y Mark Tegen (Director Ejecutivo del cesionario), diligenciado en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace necesaria su traducción.

Certificado notarial: Ejecutado el 25 de mayo de 2011, en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna derecha del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción, legalizado mediante firma y sello por notario público en el condado de Lake,

Sello notarial: Viviana A. Restrepo, comisionada No. 000927114 termina el 7/29/2013, Asociación de Notarios de Florida.



Estado de Florida
Departamento de Estado

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

- Este documento público
2. Ha sido firmado por Viviana A. Restrepo
 3. actuando en su calidad de Notario Público de Florida
 4. lleva el sello/estampilla de Notario Público, Estado de Florida

CERTIFICADO

5. En Tallahassee, Florida
6. El 29 de julio de 2011
7. Por Secretario de Estado, Estado de Florida
8. NO. **2011- 81472**
9. Sello/Estampilla: El Gran Sello del Estado de Florida
10. Firma: ilegible, Secretario de Estado



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

31 AGO 2011

NOTARIO ENCARGADO



DELEGACIONES
BOGOTÁ D.C.

29/12/22

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

090915

Simeon Bruch

NOTARIO ENCARGADO

REGISTRO DE
FIRMA Y SASELIDAD
DEL TEXTO

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL, AZÚCARES CELULÓSICOS Y PÉPTIDOS DE
LA ESTERIFICACIÓN SIMULTÁNEA Y ALCOHÓLISIS/HIDRÓLISIS DE
MATERIALES CON SUSTITUYENTES QUE CONTIENEN ACEITE QUE
INCLUYEN FOSFOLÍPIDOS Y CONTENIDO CELULÓSICO Y PEPTÍDICO**

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud de patente reclama la prioridad de la solicitud de patente norteamericana No. de serie 12/243,933 presentada el 1 de Octubre del 2008, que es una continuación en parte de la solicitud norteamericana
10 No. de serie 12/061,038 presentada el 2 de abril del 2008 que reclama el beneficio de la solicitud de patente provisional norteamericana No. de serie 60/921,327 presentada el 2 de Abril del 2007. Los contenidos de estas solicitudes previas se incorporan en la presente por
15 referencia y en sus totalidades.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece a la esterificación de fosfolípidos, ácidos grasos libres (FFAs) y glicéridos con alcohol opcionalmente en la presencia de
20 un catalizador ácido para formar ésteres alquílicos de ácido graso. La presente invención además pertenece a la esterificación simultánea e hidrólisis/alcohólisis de un material de alimentación que contiene fosfolípidos, ácidos grasos libres (FFAs), glicéridos, o una combinación de los
25 mismos así como material celulósico, proteínas, o ambos en la presencia de un alcohol y, opcionalmente, catalizador ácido para formar ésteres alquílicos de ácido grasos así como material celulósico segmentado, péptidos más cortos, aminoácidos o una combinación de los mismos.

30 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante las pasadas tres décadas el interés en la

reducción de la contaminación del aire, y en el desarrollo de fuentes de energía domésticas, ha activado la investigación en muchos países sobre el desarrollo de combustibles no de petróleo para motores de combustión interna. Para motores de encendido por compresión (diesel), se ha mostrado que los ésteres de alcohol simples de ácidos grasos (biodiesel) son combustibles de diesel alternativos aceptables. El biodiesel tiene un contenido de oxígeno más alto que el diesel de petróleo, y por lo tanto reduce las emisiones de materia particulada, hidrocarburos y monóxido de carbono, mientras que también reduce las emisiones de azufre debido a un bajo contenido de azufre.

Para los motores de encendido con chispa (gasolina), el etanol, producido por la fermentación de azúcares simples generados de almidón de maíz, se puede mezclar con gasolina de petróleo para sustituir el contenido de petróleo con combustible de contenido renovable, reducir la dependencia de aceite de procedencia extranjera, reducir las emisiones de dióxido de carbono y mejorar el octano en el combustible mezclado. Puesto que tanto el etanol como el biodiesel se hacen de materiales agrícolas, que se producen por la vía de la fijación de carbono fotosintético (por ejemplo, por plantas y por animales que consumen plantas), la combustión del biodiesel y etanol no contribuye a los niveles de carbono atmosféricos netos.

Esfuerzos iniciales en la producción, prueba y uso de biodiesel emplearon aceites vegetales comestibles refinados (por ejemplo, aceite de soja, aceite de cánoa), utilizaron aceites de cocción (por ejemplo, aceites de freidora consumidos) y grasas animales (por ejemplo, cebo

de carne de res) como materiales de alimentación para síntesis de combustible (Krawczyk, T., INFORM, 7:800-815 (1996); Peterson, C. L., y colaboradores, Applied Engineering in Agriculture, 13: 71-79 (1997); Holmberg, W. C, y J. E. Peeples, Biodiesel: A Technology, Performance, and Regulatory Overview, National Soy Diesel Development Board, Jefferson City, Mo. (1994)).

La tecnología de transesterificación catalizada con álcali simple (Freedman, B., y colaboradores., J. Am. Oil Chem. Soc, 61(10):1638-1643 (1984)) es eficiente en esterificar los ácidos grasos enlazados con acilglicerol de tales materiales de alimentación y se emplea en la elaboración de estos combustibles. Más recientemente, se han desarrollado métodos para producir ésteres metílicos de ácido graso (FAME) a partir de materiales de alimentación de lípido menos altamente refinados, más baratos tal como la grasa de restaurant consumida (Mittelbach, M., y P. Tritthart, J. Am Oil Chem. Soc, 65(7):1185-1187 (1988); Graboski, M. S., y colaboradores, The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine, Final Report to USDOE/National Renewable Energy Laboratory, Contract No. ACG-8-17106-02 (2000); Haas, M. J., y colaboradores., Enzymatic Approaches to the Production of Biodiesel Fuels, in Kuo, T. M. and Gardner, H. W. (Eds.), Lipid Biotechnology, Marcel Dekker, Inc., New York, (2002), pp. 587-598).

Además de los acilgliceroles, los materiales de alimentación de lípido menos altamente refinados pueden contener niveles sustanciales de ácidos grasos libres (FFA) y otros materiales no de glicérido. La síntesis de biodiesel de estos materiales de alimentación se puede

realizar mediante la catálisis alcalina convencional, que luego requiere un exceso de álcali puesto que los FFA (que no son esterificados por este método) se convierten a sus sales alcalinas. Estas sales alcalinas pueden causar 5 dificultades durante el lavado del producto debido a su fácil acción como emulsificadores. Finalmente, las sales alcalinas se remueven y se desechan. Este procedimiento así involucra una pérdida de producto potencial, incrementa los gastos de catalizador y puede acarrear un costo en el 10 desecho.

Además, con niveles de FFA más altos, es decir, típicamente en exceso de 2%, un procedimiento general es utilizar una etapa de esterificación ácida, puesto que en valores de FFA más altos el grado de formación de jabón con 15 un proceso de transesterificación de una sola etapa es excesivo y vuelve al proceso no económico y potencialmente no trabajable. Para manejar el contenido de FFA más alto, un proceso de dos etapas que involucra la esterificación catalizada primero con ácido de los ácidos grasos libres y 20 luego la transesterificación catalizada con álcali de los ácidos grasos enlazados de glicérido se puede emplear para lograr la conversión de materiales de alimentación heterogéneos, mezclados (Canakci, M., y J. Van Gerpen, Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free 25 Fatty Acids, Abstracts of the 92nd American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo, p. S74 (2001); patentes norteamericanas Nos. 2,383,601; 2,494,366; 4,695,411; 4,698,186; 4,164,506). Sin embargo, estos métodos pueden requerir múltiples etapas de esterificación 30 catalizadas con ácido para reducir la concentración de ácidos grasos libres a niveles aceptablemente bajos.

Además, se requiere alta eficiencia de separación entre las dos etapas para minimizar el potencial para la transferencia de catalizador ácido en la sección de catalizador de base.

5 Los materiales de alimentación utilizados para la producción de biodiesel actual son materiales de utilidad convencional, así tienen otros mercados establecidos que básicamente ajustan los precios de utilidad mínima. Como resultado, el volumen del costo de producción de biodiesel
10 se relaciona al costo del material de alimentación. Mientras que hay un número de tecnologías de procesos establecidas en la industria de biodiesel, como un resultado del costo del material de alimentación que es tal un factor alto (es decir, 75% a 80%) hay una diferencia
15 sorprendentemente pequeña entre los diversos procesos en los costos de operación totales (debido a este factor del material de alimentación).

La producción de etanol para el uso de combustible es bien establecida y el crecimiento en esta
20 industria durante las pasadas 2 décadas ha sido significativo. La fermentación es un proceso viejo (obviamente) que lleva de nuevo literalmente a miles de años para la elaboración de vino y cerveza anterior. Las técnicas básicas permanecen las mismas, sin embargo en el
25 proceso de producción de etanol moderno enzimas y levaduras altamente eficientes se han desarrollado para proporcionar conversión más eficiente de los materiales fermentables. Además, la tecnología de proceso asociada con la producción de etanol de grado de combustible también ha avanzado
30 durante los años, por ejemplo, recuperación de energía, de modo que la tecnología actual tiene un alto grado de

eficiencia.

Los materiales de alimentación primarios para la producción de etanol comercial actual son maíz (principalmente en los Estados Unidos) y azúcar (especialmente en Brasil). Como en el caso de biodiesel, estos materiales son de utilidad agrícola "convencional" e históricamente han tenido varios mercados asociados con éstos, es decir, fuentes de alimentos y los similares. También es evidente que puesto que hay productos de utilidad, hay varias presiones del mercado no de combustible que dictan su precio. Como tal, para la producción de etanol, como en el caso de biodiesel, el material de alimentación representa la vasta mayoría del costo de operación (es decir, tanto como 80%).

Para ambos de los mercados de combustible de biodiesel y etanol y para la expansión a gran escala de las industrias de combustible renovables, es evidente que el desarrollo de una fuente de material de alimentación de menor costo, potencialmente en gran escala sería ventajoso. Recientemente, avances significantes se han hecho en la tecnología de secuestro de dióxido de carbono (referencia de programa de especies acuáticas, NREL, GFT, una compañía de Estados Unidos) que utiliza varias especies de algas para proporcionar fijación de carbono fotosintético. Esta tecnología tiene valor tremendo cuando se aplica a fuentes industriales de dióxido de carbono tal como: generación de potencia caldeada con carbón mineral, generación de potencia caldeada con gas natural, generación de potencia caldeada con petróleo, generación de gas industrial, manufactura de cemento, fermentación industrial, así como varias industrias adicionales que son

emisores significantes de dióxido de carbono. Las algas que resultan de la fijación de carbono fotosintético representan una oportunidad para la producción de combustibles de transporte, así como varios productos químicos de valor agregado. El volumen de algas producidas por acre, en un estanque diseñado o sistema de "granja", se estima entre 90,800 kilogramos (200,000 libras) a 272,400 kilogramos (600,000 libras) por año de algas en una base seca; y sustancialmente más grande, en términos del contenido de aceite y el contenido de material fermentable, en volumen de sojas o maíz producido por acre en 1,135 kilogramos (2,500 libras) a 4,540 kilogramos (10,000 libras) por año. El volumen de algas producido utilizando el método anterior permite una densidad de producción mucho más grande contra el maíz o sojas con una señalización geográfica relativamente pequeña. Además, las algas seleccionadas comprenden ácidos grasos libres (FFA), triglicéridos, polisacáridos, celulosa, hemicelulosa y/o lignocelulosa. Sin embargo, el procesamiento económico de las algas seleccionadas proporciona retos significantes para las técnicas de procesamiento de biocombustible convencionales.

Para el escenario de algas, un grado significativo de pre-tratamiento del fango es requerido para preparar el material para los métodos de extracción con solvente más tradicionales para recuperar el aceite contenido. Este pre-tratamiento de extremo frontal luego necesitaría ser combinado con la esterificación de multietapas, (para la esterificación de ácido graso libre) y transesterificación (para la conversión de triglicéridos), y un proceso completamente separado sería requerido para la hidrólisis

ácida de la pulpa de algas agotadas de lípido para producir monosacáridos, disacáridos, trisacáridos o polisacáridos para la producción de etanol mediante fermentación. Esta serie de etapas de procesamiento adicionarían costo
5 significante a los materiales resultantes que son producidos de las algas. Por lo tanto, hay una necesidad para un desarrollo adicional de rutas de procesamiento simplificadas para la producción de ésteres alquílicos de ácido graso (es decir, FAME), monosacáridos, disacáridos,
10 trisacáridos o polisacáridos en un proceso directo simplificado.

Además, el crecimiento actual en la producción de biocombustible de las utilidades de alimento está generando un incremento sustancial en co-productos tales como granos
15 de destilador de maíz, granos de destilador de sorgo, y harina de salvado de arroz. Estos co-productos tienen valor subutilizado del contenido celulósico (45-55% en masa) y contenido de aceites (7-22% en masa) quien representa una oportunidad para incrementar el suministro de
20 biocombustibles al mercado al incrementar simplemente la eficiencia de procesamiento de los métodos actuales.

Nuevamente, el interés en alimentaciones celulósicas para etanol se ha incrementado considerablemente durante los pasados diversos años, sin
25 embargo algunos de los mismos puntos aplican a esta fuente en cuanto a alimentos tales como algas. Por ejemplo, con los alimentos celulósicos los procedimientos típicos incluyen el tratamiento de enzimas seguido por levaduras que convierten los materiales celulósicos a azúcares y
30 alcohol subsecuente, pero tiene poco efecto en cualquier contenido de aceite contenido. Por ejemplo, los granos de

destilador tienen tanto contenido celulósico así como valores de aceite contenido, ambos de los cuales podrían ser útiles para la conversión a biocombustibles.

Así, aún permanece una necesidad significativa en la técnica para desarrollar un método simple y eficiente para la producción de biocombustibles y etanol de fuentes de energía renovables.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona a un método para hacer ésteres alquílicos de ácido graso al (a) combinar un material de alimentación con un alcohol y, opcionalmente, un catalizador ácido y (b) hacer reaccionar la combinación en un pH en el intervalo de 0 a 7, a una temperatura en el intervalo de 140°C a 300°C, en donde el material de alimentación comprende (a) fosfolípidos, ácidos grasos libres (FFAs), glicéridos o una combinación de los mismos y (b) material celulósico, proteínas o ambos y en donde los productos de reacción comprenden (a) ésteres alquílicos de ácido graso y (b) material celulósico segmentado, proteínas acortadas, aminoácidos o una combinación de los mismos. La presión de esta reacción puede estar en un intervalo de 3'447,560.00 Pa (500 psig) a 19'306,336 Pa (2800 psig) o suficiente para prevenir la ebullición del alcohol durante la reacción.

Las siguientes reacciones pueden ocurrir en el método anterior: (a) la transesterificación o esterificación de fosfolípidos en ésteres alquílicos de ácido graso, (b) la esterificación directa de FFAs en ésteres alquílicos de ácido graso, (c) la transesterificación de glicéridos y ésteres alquílicos de ácido graso, (d) hidrólisis, alcoholisis, o ambas del

material celulósico en material celulósico segmentado y la hidrólisis, alcoholísis, o ambas de la proteína en péptidos más cortos, aminoácidos, o ambos.

La presente invención además se dirige al
5 producto de la reacción del material de alimentación con el alcohol y, opcionalmente, catalizador ácido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 proporciona una representación esquemática de la reacción del material de alimentación
10 (110) con el alcohol (120) en la presencia del catalizador ácido opcional (130) y opcionalmente en la presencia de agua (160) y ésteres alquílicos de ácido graso (170) en un reactor presurizado (140) a los productos (150).

La FIG. 2 muestra el concepto de proceso
15 detallado utilizado para la producción simultánea de biodiesel y etanol de las algas y/o materiales de alimentación, tal como el material de subproducto agrícola. El procedimiento total se muestra para múltiples materiales de alimentación. Si se recibe material seco, entonces el
20 sistema de secado del extremo frontal no necesariamente sería requerido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona a un método para producir ésteres alquílicos de ácido graso así como
25 azúcares simples celulósicos, polímeros de péptido de proteína acortados, y aminoácidos que involucran la esterificación y el desempeño de hidrólisis, alcoholísis o ambos en un material que contiene fosfolípidos, ácidos grasos libres, glicéridos o una combinación de los mismos
30 así como polisacáridos, celulosa, hemicelulosa, lignocelulosa, proteína o combinación de los mismos con un

alcohol y un catalizador ácido opcional.

Previo a la presente invención, la conversión de biomasa en biocombustible y etanol fue un procedimiento consumidor de tiempo y de multi-etapas que fue tanto
5 económicamente ineficiente como derrochador. Adicionalmente, los métodos convencionales son inhibidos por la presencia al agua. En contraste, un método rápido, de una sola etapa y eficiente para la conversión de biomasa en biocombustible y azúcares para producir etanol se puede
10 realizar en la presencia de agua. La Fig. 1 ilustra un método de la presente invención en el cual el material de alimentación (110) se hace reaccionar con alcohol (120) en la presencia de un catalizador ácido opcional (130) y opcionalmente en la presencia de agua (160) y ésteres
15 alquílicos de ácido graso (170) en un reactor presurizado para producir los productos (150).

El material de alimentación para este proceso puede ser, por ejemplo, algas (por ejemplo, algas de agua fresca o salada, algas procarióticas) granos de destilador
20 secos (DDG), por ejemplo, de maíz o sorgo, salvado de arroz, semilla de jatrofa, semilla de palma, semillas de aceite vegetal (por ejemplo, soja, cáñola), eucariota, protozoarios, fitoplancton, cianobacterias, bacterias, residuos de fermentación de etanol de maíz, u otro material
25 que contiene aceite que también puede contener material celulósico potencialmente fermentable (por ejemplo, polisacáridos, celulosa, hemicelulosa y lignocelulosa), proteína o ambos. Los aceites del material de alimentación pueden incluir fosfolípidos, FFAs, monoglicéridos,
30 diglicéridos, triglicéridos o una combinación de los mismos. El material de alimentación también puede ser una

combinación de diferentes materiales que contienen aceite.

El material de alimentación puede contener de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 100% en peso de fosfolípidos por ejemplo, de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso de fosfolípidos. El material de alimentación puede contener de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 100% en peso de FFA, por ejemplo, de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso de FFA. El material de alimentación puede contener aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 100% en peso de glicéridos, por ejemplo, de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso de glicéridos. El material de alimentación puede contener de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 50% en peso de material celulósico (preferible menor que aproximadamente 30 o 40% en peso, pero por lo menos aproximadamente 1, 5, 10, o 15% en peso). El material de alimentación puede contener de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 50% en peso de proteína (preferible menor que aproximadamente 30% en peso, pero por lo menos aproximadamente 1, 5, 10, o 15% en peso). Cada una de las cantidades para los componentes de material de alimentación listados en lo anterior se basa en el peso seco del material de alimentación.

El material de alimentación puede ser no extraído lo que significa que no se ha purificado para remover ciertos componentes (por ejemplo, agua, material celulósico, proteínas o mezclas de los mismos). Por ejemplo, el material de alimentación puede contener fosfolípidos, FFAs, glicéridos, por lo menos aproximadamente 10% en peso de material celulósico, y por lo menos aproximadamente 10% en peso de proteínas, en donde

ambos porcentajes en peso están basados en el peso seco total del material de alimentación. El material de alimentación también puede ser purificado, (por ejemplo, un extracto de jabón o aceite vegetal crudo). El material de alimentación puede contener vainas, cáscaras u otros materiales que son cultivados por la fuente de material de alimentación diferente del material de alimentación. Los materiales que contienen tanto aceite como componentes celulósicos conducen a alternativas de combustibles renovables atractivas. El material de alimentación, antes de la reacción, puede ser secado como, por ejemplo, como es discutido enseguida. El material de alimentación puede ser molido para reducir su tamaño de partícula antes de la reacción.

Para propósitos de esta descripción, las algas, tales como cianobacterias, se utilizan como el material de alimentación, sin embargo, aquellos expertos en la técnica entenderían que se puede utilizar otro material de alimentación. También, el proceso total, como es indicado, es aplicable a otros materiales de alimentación con ajustes a la configuración del proceso, por ejemplo, si se utilizan granos de destilador secos o salvado de arroz seco como un material de alimentación, entonces la etapa de secado no sería requerida.

Además, con otros materiales de alimentación, puede haber algunas variaciones en la química de esterificación ácida tal que se forman co-productos alternos en la reacción. Por ejemplo, con una alimentación de alto contenido celulósico (por ejemplo, por lo menos aproximadamente 1, 5, 10, o 15% en peso pero menor que aproximadamente 30, 40, o 50% en peso basado en el peso

seco del material de alimentación) puede haber conversión adicional de ese componente a compuestos de azúcar derivados tales como metil o etil glucósidos. Por ejemplo, cuando una solución de glucosa en alcohol metílico se satura con ácido clorhídrico se forma un compuesto cristalizable que tiene la fórmula $C_6H_{11}O_0CH_3$.

Una reacción similar toma lugar con todos los alcoholes que son capaces de disolver glucosa, tal como metanol, etanol, propano, butanol y sus isómeros, y los compuestos formados corresponden a glucósidos naturales. El azúcar entera en la reacción no necesita ser necesariamente glucosa, de modo que se puede preparar un número de tales azúcares derivados de alcohol artificiales. El ácido clorhídrico de la reacción para producir azúcares derivados también se puede reemplazar por otro ácido tal como H_2SO_4 . Estos azúcares derivados, cuando hierven con el ácido diluido, reaccionan con agua y se descomponen en el azúcar de alcohol. Además, la derivación adicional en los intervalos más altos de temperaturas y presiones pueden conducir a productos valiosos de los azúcares tales como metil glucósidos, etil glucósidos, 5-(hidroximetil)furfural, ácido levunílico, ácido fórmico, y ésteres de los mismos. La categorización de cada material de alimentación puede ser necesaria para determinar las mejores separaciones del proceso y los productos finales óptimos.

El alcohol para la invención puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol isopropílico, sec-butanol, t-butanol, alcohol bencílico o combinación de los mismos. Desde un punto de vista práctico, y para el combustible general y las

consideraciones químicas corriente abajo potenciales, los alcoholes que contienen de 1 a 5 carbonos serían preferidos, sin embargo, puede haber situaciones y condiciones específicas en donde podrían ser utilizados alcoholes superiores. La prueba con un alcohol específico fácilmente determinaría la disponibilidad de un alcohol particular. Nuevamente, para propósitos de esta discusión, el metanol se utiliza como el alcohol, sin embargo, aquellos expertos en la técnica entenderían que se puede utilizar otros alcoholes. Por ejemplo, en un sistema combinado que produce tanto etanol como biodiesel, es potencialmente atractivo usar algo del etanol producido como el reactivo de alcohol.

El catalizador ácido opcional para la invención puede ser, por ejemplo, un ácido inorgánico (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico anhidro, ácido nítrico anhidro, trifluoruro de boro y ácido fosfórico), un ácido orgánico (por ejemplo, ácido sulfónico orgánico), un catalizador de fase sólida (por ejemplo, Envirocat™ EPZG, arcilla de caolinita natural, B_2O_3/ZrO_2 , SnO_2 sulfatado y zeolitas), o una combinación de los mismos.

Para los propósitos de esta descripción, el ácido sulfúrico se utiliza como el catalizador ácido, sin embargo aquellos expertos en la técnica entenderían que se pueden utilizar otros catalizadores ácidos.

En el proceso (ver la FIG. 2), el fango de algas (1), producido por varios procesos de cultivo de algas, por ejemplo la recuperación de CO_2 de una planta de energía u otros gases de chimenea que producen CO_2 mayores, u otro material de alimentación primero se secan en un sistema de secado instantáneo en donde una corriente reciclada de

vapor supercalentado se utiliza para secar el material de alimentación. El contenido de agua del material de alimentación después del secado puede ser aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 10% en peso del peso seco del material de alimentación, de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 10% en peso del peso seco del material de alimentación, o de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso del peso seco del material de alimentación. El vapor resultante, del material húmedo, se purga del sistema (2) y se utiliza para calor del proceso corriente abajo.

Los sistemas que son útiles para esta etapa incluyen secadores instantáneos de giro; secadores de rocío; secadores de circuito y los similares. El principal criterio para la elección del secador es que el sistema pueda ser operado a presión elevada para permitir la producción de vapor de purga razonablemente utilizable. Una presión de 68,951.2 Pa (10 psig) a 20,685.36 Pa (3 psig) se prefiere con 103,426.8 Pa (15 psig) a 137,902.4 Pa (20 psig) mucho más preferida. El secado se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sin embargo, en este caso el vapor resultante del secador no puede ser reutilizado para usos de vapor corriente abajo. El secado presurizado aumenta la economía total del proceso, pero no es esencial para la práctica de la técnica, es decir, el secado atmosférico es aceptable, reconociendo la economía del sistema.

Las algas secas (3) u otro material de alimentación se puede moler para reducir su tamaño de partícula y luego se transfiere al sistema de Reactor de Esterificación Directo en donde el material de alimentación se mezcla con el alcohol seleccionado (por ejemplo,

metanol) (5) y un catalizador ácido opcional (4). La cantidad de alcohol puede variar, pero típicamente sería suficiente para permitir una mezcla de suspensión. Esto típicamente proporciona exceso suficiente de alcohol para la reacción de 3 moles de alcohol que son requeridos para la reacción con 1 mol de triglicéridos para formar 3 moles de ésteres alquílicos de ácido graso y 1 mol de alcohol es requerido para la reacción con 1 mol de FFAs para formar 1 mol de ésteres alquílicos de ácido graso. Como un mínimo, la cantidad de alcohol debe ser en aproximadamente un exceso molar de 15% del aceite contenido. De preferencia, el alcohol debe estar en una cantidad de aproximadamente 50% en mol a aproximadamente 600% en mol del aceite contenido (es decir, fosfolípidos, glicéridos, FFAs o una combinación de los mismos), de preferencia de aproximadamente 50% en mol a aproximadamente 320% en mol del aceite contenido y mucho más de preferencia de aproximadamente 200% en mol a aproximadamente 300% en mol del aceite contenido. En una base de porcentaje en peso, el aceite contenido requerirá aproximadamente 11% a 12% en peso de metanol para formar el éster metílico. Los alcoholes superiores requerirán un porcentaje en peso más alto de alcohol. Para la operación práctica, la cantidad de alcohol normalmente estaría en el intervalo de aproximadamente 50% en peso a 300% en peso del material de alimentación seco y de preferencia en el intervalo de aproximadamente 100% en peso a aproximadamente 200% en peso del material de alimentación seco.

Para reducir la cantidad de alcohol utilizada, y subsecuentemente reducir los requerimientos de desmetilación corriente abajo, una porción del biodiesel

41

producido (8A) se puede reciclar al reactor para proporcionar líquido para la formación de suspensión. La cantidad de éster alquílico de ácido graso (es decir, biodiesel) adicionado a la reacción puede estar en una

5 cantidad de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 300% en peso, de preferencia de aproximadamente 100% en peso a aproximadamente 200% en peso, y mucho más de preferencia de aproximadamente 125% en peso a aproximadamente 150% en peso del peso seco del material de

10 alimentación.

Esto permitirá la introducción de alcohol en cantidades suficiente para proporcionar la cantidad requerida para la reacción, más algún exceso para asegurar la reacción completa. En este caso, la cantidad de alcohol

15 de repuesto (por ejemplo, metanol) podría estar en el intervalo de 5% a 15% en peso del material de alimentación de entrada seco.

La cantidad de catalizador ácido opcional puede variar de aproximadamente 0% a aproximadamente 15% en peso

20 del material de alimentación seco, de preferencia de aproximadamente 3% a aproximadamente 9% en peso del material de alimentación seco, y mucho más de preferencia de aproximadamente 4% a aproximadamente 8% en peso del material de alimentación seco. La cantidad final de ácido

25 dependerá de la composición del material de alimentación, puesto que puede haber compuestos consumidores de ácido en la alimentación, por ejemplo, materiales de proteína reactivos y los similares. Así la proporción de ácido real dependerá de este factor. Desde un punto de vista de la

30 consideración del proceso general, el factor de proceso clave es la cantidad de "catalizador libre" en el sistema,

es decir, el ácido libre después de la consideración de cualquiera de los componentes en el material de alimentación que consumirán ácido. De preferencia la cantidad de ácido libre que permanece en la mezcla es tal
5 que el pH resultante de la suspensión está en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 5, de preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, y mucho más de preferencia en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

10 En la presencia del catalizador ácido, la temperatura de reacción está, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 140°C a aproximadamente 300°C, en el intervalo de aproximadamente 160°C a aproximadamente 275°C, o en el intervalo de aproximadamente 175°C a
15 aproximadamente 275°C. Un sistema de reacción de presión se utiliza el cual permitirá la temperatura elevada y mantendrá al alcohol de la ebullición en la presencia de catalizador ácido. La presión de la operación de reactor está dirigida por arriba de la presión de vapor del alcohol
20 de elección en la temperatura de operación seleccionada (por ejemplo 137,902.4 Pa (20 psig) sobre la presión de vapor). Los intervalos de presiones típicas para una reacción en la presencia de catalizador ácido son de aproximadamente 1'034,268.0 Pa (150 psig) a aproximadamente
25 4'481,828.0 Pa (650 psig), de preferencia de aproximadamente 1'379,024.0 Pa (200 psig) a aproximadamente 3'447,560.0 Pa (500 psig), y mucho más de preferencia de aproximadamente 2'068,536.0 Pa (300 psig) a aproximadamente 2'758,048.0 Pa (400 psig). Las presiones significativamente
30 en exceso de la presión de vapor de alcohol no son requeridas en el procedimiento del proceso.

En la ausencia o reducción del catalizador ácido (por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0.01 a 1% en peso basado en el peso seco del material de alimentación), la temperatura de la reacción se incrementa a un intervalo de aproximadamente 240°C a aproximadamente 300°C, aproximadamente 240°C a aproximadamente 270°C, o aproximadamente 250°C a aproximadamente 280°C. La presión de la reacción en la ausencia de catalizador ácido se incrementa a un intervalo de aproximadamente 3'447,560.0 a 10 19'306,336.0 Pa (500 a 2800 psig), de aproximadamente 6'895,120.0 a 13'790,240.0 Pa (1000 a 2000 psig), o de aproximadamente 10'342,680 a 13'790,240.0 Pa (1500 a 2000 psig). El pH inicial de la reacción en la ausencia del catalizador ácido está en el intervalo de 0 to 7 o en el 15 intervalo de 5 a 7.

Cuando el contenido de ácido se elimina o se reduce significativamente en la ausencia de agua bajo las condiciones del párrafo anterior, un rendimiento hacia la formación de azúcar celulósica, formación de éster, y 20 formación de azúcar derivada y alejado de la descomposición del polímero de péptido consumidor de ácido se observa. En la presencia de agua como es descrito enseguida y la ausencia de ácido bajo las condiciones del párrafo anterior, se observa la formación de éster de los 25 glicéridos, FFAs y fosfolípidos, descomposición del polímero de azúcar y descomposición del polímero de péptido.

La mezcla de reacción antes de la reacción también puede contener agua en una cantidad de por lo menos 30 aproximadamente 3% en peso del peso seco del material de alimentación, por lo menos aproximadamente 5% en peso del

44

peso seco del material de alimentación, por lo menos aproximadamente 10% en peso del peso seco del material de alimentación, por lo menos aproximadamente 30% en peso del peso seco del material de alimentación, por lo menos aproximadamente 40% en peso del peso seco del material de alimentación, o por lo menos aproximadamente 50% en peso del peso seco del material de alimentación. La mezcla de reacción antes de la reacción de preferencia contiene agua en una cantidad de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso del peso seco del material de alimentación.

El sistema de reactor puede ser por lotes o continuo. Hay varios sistemas de recipiente de presión convencionales disponibles que operarán en los modos de lotes y continuos y el proceso conduce por sí mismo a los métodos "convencionales" para esta etapa.

Además, un reactor de tipo tubo continuo se puede utilizar para llevar a cabo la reacción. El reactor es un tubo con suficiente tiempo de residencia para permitir que se complete la reacción y se opere bajo el intervalo de presión y temperatura objetivo. El tubo permite que ocurra la reacción razonable con complejidad de recipiente minimizada.

La reacción se puede llevar a cabo durante un período de aproximadamente 5 minutos a 120 minutos y el tiempo de reacción puede depender del sistema de reacción y la temperatura de operación. En un reactor de tanque agitado convencional, el tiempo de reacción puede estar en el intervalo de 60 a 90 minutos para un reactor de lotes. En temperaturas más altas, y presiones correspondientes, el tiempo de reacción puede ser reducido.

La suspensión de producto de reacción (6) típicamente consiste de la pulpa de algas (que contiene material celulósico segmentado, péptidos acortados y aminoácidos), biodiesel crudo, alcohol en exceso, catalizador, agua y glicerina. Los ésteres alquílicos de ácido graso resultantes estarán en el intervalo de 10-50% en peso de la suspensión de producto. Los péptidos/aminoácidos resultantes están en el intervalo de 0-50% en peso de la suspensión de producto. Los materiales celulósicos segmentados resultantes estarán en el intervalo de 0-50% en peso de la suspensión de producto. La suspensión de reacción se transfiere a un sistema de separación de líquido/sólido. En esta etapa, la fracción líquida se separa de la porción de sólidos. La separación se puede llevar a cabo utilizando cualquier número de técnicas de operación estándares, tales como filtración, centrifugación, combinaciones de cada procedimiento y los similares. El lavado ligero de los sólidos, en el dispositivo de separación, se puede llevar a cabo con una pequeña cantidad del alcohol (9A) recuperado para el reciclado. El lavado agotado luego será adicionado a la fracción de biodiesel crudo.

Los sólidos lavados (7) luego se envían a una etapa de desmetilación en donde el metanol (u otro alcohol) se remueve del material por la vía de calentamiento. El vapor, del sistema de secado mencionado en lo anterior se puede utilizar para esta etapa. El alcohol recuperado (14) se transfiere al Sistema de Recuperación de Metanol (Alcohol). La fracción de sólidos (20) se transfiere, por ejemplo, a la porción de producción de etanol del proceso.

El líquido de biodiesel crudo de la separación

(8) luego se envía a un sistema de Separación de Desmetilación/Fondos de Biodiesel. En esta etapa de proceso, el líquido primero se desmetila, es decir, remoción de alcohol, y el alcohol vaporizado (9) se envía
5 al Sistema de Recuperación de Metanol (Alcohol). En el sistema de recuperación, el alcohol se destila para eliminar las pequeñas cantidades de humedad cuando se regresa (15) al sistema de reacción para la reutilización.

Cuando el alcohol se remueve del biodiesel crudo,
10 los co-productos, es decir, agua y glicerina se separan de la fracción de biodiesel. El catalizador se reporta a la fase acuosa/glicerina. Este sistema de dos fases luego se trata en un sistema de separación, por ejemplo, asentamiento, centrifugación y los similares. El
15 agua/glicerina/catalizador separado es referido como la fracción de "fondos". Este material (11) se transfiere a un tanque de almacenamiento para disposición subsecuente. Dependiendo del material de alimentación, los fondos de la etapa de separación de desmetilación/fondos puede contener
20 altos niveles de materiales portadores de proteína. En este caso, la fracción rica en proteína (11A) se puede enviar a un aparato de oleaje separado y (si es deseable) procesos corriente abajo para la separación adicional de la fracción de proteína del resto del material.

25 El biodiesel desmetilado (10) luego se envía a la unidad de Destilación de Biodiesel. En esta etapa, el biodiesel se calienta a aproximadamente 171.1°C a 182.2°C (340°F a 360°F) y se somete a un alto vacío en el intervalo de 750 mm a 755 mm de Hg (vacío). Bajo estas condiciones,
30 la fracción de biodiesel se vaporiza y se separa de las diversas impurezas de menor volatilidad en el líquido.

El vapor de biodiesel luego se condensa utilizando intercambiadores de calor indirectos convencionales con el enfriamiento suministrado por agua de enfriamiento. El biodiesel condensado (12) luego se transfiere a tanques de almacenamiento de biodiesel donde el material se analiza y se confirma para el transporte.

Los sólidos desmetilados (20) se transfieren a un sistema de Neutralización/Separación de Sólidos. En esta etapa, la pulpa se mezcla con agua (22) y una solución cáustica (21), por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc. Idealmente, hidróxido de potasio se utiliza puesto la sal de potasio resultante, es decir, sulfato de potasio, es una fuente de alimentación para el proceso de fermentación corriente abajo. El material se neutraliza a un pH de aproximadamente 5.5 a 7.0. El pH objetivo es aquel que es consistente con el reactivo específico utilizado en el proceso de fermentación.

Después de la neutralización, la suspensión se puede someter a una etapa de separación, si es requerido, para remover una porción de la fracción acuosa con una remoción acompañante de sales disueltas. Esta solución (24) se debe regresar a las granjas de algas y la sal de sulfato de potasio utilizada como una fuente de constitución de alimento para el material de algas.

La pulpa neutralizada (23) luego entra a un Sistema de Fermentación en donde se mezcla con reactivos de fermentación convencionales (25), por ejemplo, levaduras, etc., luego se deja reaccionar en un aspecto convencional. La información con relación a los procedimientos de procesamiento convencionales están disponibles en numerosos sitios de la red y un recurso significativo es la Asociación

de Combustibles Renovables (disponibles en el WorldwideWeb en rfa.org) que es la asociación comercial de industrias clave. La ventaja principal es que un material de alimentación potencialmente de menor costo ahora se ha
5 hecho disponible que no involucra una utilidad de fuente de alimento agrícola actual sino más bien materiales no de alimento de segunda generación tales como algas o subproductos agrícolas.

En el sistema de fermentación, los azúcares
10 celulósicos se convierten a etanol, con la co-producción de dióxido de carbono. La fracción de CO₂ normalmente sería ventilada nuevamente al sistema de recuperación de CO₂ para la recolección por las algas utilizadas en el sistema de recuperación de dióxido de carbono si se utilizan algas.

15 La suspensión de fermentación (26) luego se envía a un sistema de Separación de Sólido/Líquido, y los sólidos no fermentados se remueven de la fase de líquido (cerveza). Nuevamente métodos de separación convencionales se pueden utilizar, tales como filtros, centrífugas y los similares.
20 La fracción de sólidos (27) luego se puede utilizar en otra parte, por ejemplo, regresar a las granjas de algas como una fuente de alimento suplementaria.

El líquido fermentado (28) se transfiere a un Sistema de Evaporación en donde la fase de alcohol se
25 evapora del líquido, junto con algo de agua. La fracción acuosa del evaporador (30) se regresa al sistema de granja de algas.

La fracción de alcohol (29) enseguida se trata en un sistema de Destilación/Tamiz Molecular. En esta etapa de
30 proceso, el alcohol acuosa primero se destila, para producir un material de etanol al 95% nominal, luego se

procesa en una unidad de tamiz molecular para remover el agua restante y producir un producto de etanol de 99.5%+ (31). Esta operación es convencional y ampliamente utilizada en la industria de producción de etanol actual.

5 Los sólidos residuales de la etapa de fermentación contendrán los materiales no fermentables que también pueden contener niveles significantes de proteínas o aminoácidos útiles. Esta fracción de sólidos podría ser combinada con otros productos de alimentación de animales
10 o, dependiendo de la naturaleza exacta del material (basado en el material de alimentación), además procesada, por la vía del secado, para producir un producto alimenticio especializado.

EJEMPLO 1: Prueba de Algas

15 El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento de proceso básico y el potencial de producto resultante para materiales de alimentación de algas. La Tabla 1 resume una serie de pruebas conducidas con materiales de alimentación de algas (ya sea algas de agua fresca o salada) utilizando
20 el proceso descrito en lo anterior. El pH inicial estuvo en 0.4. La temperatura estuvo entre 140 a 180°C. La presión estuvo entre 1'379,024.0 y 3'447,560.0 Pa (200 y 500 psig). El tiempo de reacción estuvo entre 1 a 2 horas. Las algas de partida contuvieron en cualquier parte de 10% a 25% del
25 contenido de lípido del cual los valores de FFA variaron de 5% a tanto como 10%. El biodiesel recuperado resultante indicó que el aceite contenido fue de manera esencial completamente convertido al éster metílico. El por ciento de conversión de aceite a éster metílico de ácido graso fue
30 más grande que 95%.

TABLA 1

Prueba	1	2	3	4	5	6	7
Algas secas (gramos)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Catalizador ácido (gramos)	25	25	25	25	25	25	25
MeOH (gramos)	1500	1400	1300	1200	1200	1200	1200
*material sometido a las condiciones de reacción de temperatura y presión							
*producto de reactor separado en la centrifuga, concentrado tomado a la desmetilación							
*dos fases observadas después de la desmetilación, centrifugado para separar el éster del almidón/proteína							
Resultados							
Pulpa de peso seco	550	544	555	539	553	630.5	611
Éster Metílico de Ácido Graso							
(FAME)	222	219	224	217	223	94	98
Almidón	193	191	195	189	194	225	247.5
*cantidades menores de material perdido en el manejo a través del equipo de laboratorio							
*variaciones de las pruebas 1-5 y pruebas 6-7 representan varias algas de agua fresca y salada.							
*La técnica del proceso es capaz de procesar todas las algas probadas en el FAME y almidón							

Una muestra del material de residuo sólido (es decir, pulpa), que contuvo la fracción de almidón luego se mezcló con agua y se neutralizó a un pH de aproximadamente 6.5-7. Levadura de procesamiento de etanol estándar se

5 adicionó y el material se dejó fermentar durante un período

de aproximadamente 5 días. Un sistema de laboratorio pequeño se utilizó en donde la mezcla fue contenida en un matraz contenido. Un tubo de descarga de CO_2 se ubicó en la parte superior del matraz y el CO_2 se descargó, por la vía
5 de una extensión de inmersión, en un matraz separado que contiene agua. Esto mantuvo un "sello de agua" sobre el matraz de fermentación y también permitió la observación visual de burbujas de CO_2 , que, cuando se detuvieron, indicaron la consumación de la fermentación.

10 Después de que se detuvo la emisión de CO_2 , el caldo de fermentación resultante se filtró para remover los sólidos residuales. El líquido resultante se calentó para evaporar una mezcla de etanol y agua en un matraz de evaporación de una sola etapa con un condensador. La fase
15 de etanol agua condensada contuvo aproximadamente 8% de etanol. En la práctica comercial, el etanol débil sería tratado en un sistema de evaporación/destilación/tamiz molecular convencional (por ejemplo, el procedimiento estándar utilizado en los procesos de producción de etanol
20 convencionales) para recuperar un producto de etanol anhidro. Las técnicas son bien establecidas, y nuevamente la referencia se hace al sitio de la red de la Asociación de Combustibles Renovables.

Aproximadamente 50% del almidón contenido se
25 convierte a etanol real (el resto que forma CO_2). La recuperación de etanol esperada de los materiales de alimentación de algas estaría en el orden de 10% en peso de las algas. Este factor de conversión dependerá del contenido de almidón potencial de las algas de partida y
30 puede variar entre varias especificaciones de material. Los factores de recuperación son para ilustración y de ninguna

manera se proponen para limitar el alcance o requerir una recuperación específica.

EJEMPLO 2: Prueba del Extracto de Jabón de Algas

El extracto de jabón de algas es un subproducto
5 de la ruta de procesamiento de aceite de algas convencional
en donde el aceite, que contiene altos niveles de ácidos
grasos libres (FFA), se trata con una solución alcalina
para neutralizar el FFA y producir un "extracto de jabón"
que consiste de ácidos grasos neutralizados. Este material
10 se separa de la solución de sal acuosa y típicamente se
recupera como un material de "extracto de jabón". Un
producto similar se forma, en grandes cantidades, del
tratamiento de aceite de soja y se vende, a costo
relativamente bajo, para la acidulación subsecuente y la
15 recuperación de los valores de ácido graso, como un ácido
graso libre, para el uso en alimentos para animales u otras
aplicaciones de valor inferior.

Para estimar el potencial para los extractos de
jabón como alimentaciones, una muestra de extracto de jabón
20 de algas se obtuvo y se procesó de una manera similar a
aquella resumida para las algas (Ejemplo 1), con la
excepción de que no se requirió una separación de
sólidos/líquido después de la etapa de esterificación.
Brevemente, el extracto de jabón se neutralizó inicialmente
25 con ácido sulfúrico, luego metanol y ácido sulfúrico
adicional se adicionó para proporcionar ácido en exceso
(para el catalizador). La masa de extracto de jabón fue de
100 g. La masa del ácido sulfúrico inicial fue 17 g para
acidificar el jabón. La masa de metanol fue 200 g. La masa
30 adicional de ácido sulfúrico utilizado para el catalizador
fue 4 g. El pH inicial estuvo por debajo de 1. El contenido

de humedad en el material de alimentación estuvo en el orden de 10% en peso a 15% en peso del material de alimentación, basado en el estimados del proveedor indicado (como es suministrado por Advanced Bio Nutrition, Columbia, MD). La masa se hizo reaccionar durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 140°C bajo presión suficiente para evitar la evaporación del metanol.

La masa de reacción luego se neutralizó con cal (para eliminar cualquier ácido sulfúrico libre) y luego el material luego se separó por la vía de una centrífuga en una fase acuosa, que contiene el agua, glicerina y fracción de sal, y una fase orgánica. La fase orgánica que contiene esencialmente la fracción de biodiesel luego se destiló para recuperar la fracción de éster. El biodiesel resultante se analizó y cumplió con los estándares de ASTM para este material. En este caso no hubo fracción de azúcar o similar a almidón de modo que el etanol no es consideración para este material de alimentación.

De observación considerable con esta prueba es que la esterificación se llevó a cabo en un ambiente libre de agua relativamente alto (es decir, en exceso de 10% de agua pura), puesto que el extracto de jabón, como es indicado, es un FFA neutralizado de la alimentación de aceite. Esto es de significado puesto que para los procedimientos de procesamiento de biodiesel convencionales, incluyendo los procesos de dos etapas que consisten de esterificación ácida seguida por la transesterificación con base, el agua debe ser limitada, típicamente a niveles de menor que 1% a 2% para la esterificación ácida y menor que 0.5% para la etapa de transesterificación.

EJEMPLO 3: Grano de Destilador (Material de Alimentación de Maíz)

El grano de destilador es un co-producto mayor de la producción de etanol utilizando los materiales de alimentación de maíz convencionales. El grano de destilador (DDG) es el material que permanece después del proceso de fermentación y contiene proteínas, grasas, fibra, ceniza y otros diversos componentes. Mucho de este material se utiliza en productos alimenticios para animales, pero su valor, comparado con el maíz, es menor.

Las cantidades de este material son significantes. Por ejemplo, una instalación de etanol de 378,500,000 litros /año (100 millones de galones/año) utilizando una alimentación de maíz seco produciría en el orden de 299,640,000 kilogramos/año (660 millones de libras/año) de DDG. En general el DDG del maíz contiene aproximadamente 10% a 11% de grasa (contenido de aceite que es potencialmente convertible al biodiesel) y aproximadamente 45% a 50% de carbohidratos (que si se prepara apropiadamente podría servir como una alimentación de fermentación).

Se debe observar que con la preparación, los azúcares resultantes consisten de fracciones tanto de C6 como de C5. La fracción de C6 es fermentable por la vía del uso de materiales de levadura estándares. Los azúcares de C5 no fermentarán con levadura solamente, y se han desarrollado enzimas especializadas que convertirán C5's. Además, hay otros procesos que se han desarrollado que utilizan azúcares de C5 para producir otros productos (no etanol).

Las ventajas significantes podrían ser originadas

en las industrias de biocombustibles si este material de alimentación pudiera ser procesado adicionalmente para recuperar etanol adicional y producir un producto de biodiesel también. La incorporación de operaciones de
5 tratamiento de DDG dentro de las plantas de etanol existentes podría aumentar la atractividad económica potencial.

Para estimar el potencial para el proceso para manejar esta alimentación, muestras de DDG de instalaciones
10 de etanol (Verasun Energy of Brookings, SD and White Energy of Dallas, TX) que procesaron materiales de alimentación tanto de maíz como de sorgo se obtuvieron. El procedimiento de prueba básico fue como sigue:

- El DDG se mezcló con metanol y catalizador de ácido
15 sulfúrico luego se hizo reaccionar a temperatura y presión elevada durante aproximadamente 2 horas. Típicamente la temperatura se mantuvo a aproximadamente 200 grados C. La masa del DDG fue 100 gramos, la masa de metanol fue 200 gramos, la masa del
20 ácido sulfúrico fue 8 gramos, el pH inicial fue 0.5.
- Después de la reacción, la masa de producto de éster luego se filtró y se lavó con alcohol adicional para remover el éster residual, azúcares, etc.
- La fracción de sólidos luego se apartó y sería
25 utilizada como un alimento para animales de grado inferior en un escenario comercial.
- La fracción de líquido luego se calentó para remover el alcohol en exceso (que se ha recuperado para el reciclado en un escenario comercial).
- 30 • La mezcla luego se neutralizó para convertir el ácido sulfúrico libre a una sal neutra. Los agentes

- neutralizantes pueden incluir álcalis comunes, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, etc. El uso de calcio es ideal puesto que permite la nutrición alimenticia animal subsecuente. El líquido, que contiene los ésteres, glicerina, azúcares derivados, aminoácidos y los similares se trató en una etapa de separación adicional para remover la fracción de éster de la fracción no de éster. Varios métodos están disponibles para esto incluyendo la extracción con solvente, por ejemplo, con hexano, o disolución con agua (preferido) para solubilizar la glicerina y la fracción de azúcar y permitir la separación de un éster como una fase separada (es decir, separación de líquido/líquido).
- La fracción de éster luego se trató en un sistema de destilación para recuperar el éster como un material de alto grado.
 - El azúcar, fracción de aminoácido (no ésteres) luego se neutralizó y, si se utilizó material de calcio, se filtró para remover la sal de sulfato de calcio resultante. Esto tuvo el efecto de reducir la ceniza potencial en el aminoácido final.
 - Con las condiciones de reacción empleadas, los azúcares derivados, tal como 5-(hidroximetil)furfural, se formaron lo cual permitirá la producción potencial y la recuperación de otros productos.

Para la prueba de ejemplo, el material utilizado fue el DDG de maíz y contuvo aproximadamente 11% en peso de fracción de aceite basado en el peso total de DDG. El proceso anterior se llevó a cabo y después de la separación

y el análisis, la fracción de biodiesel resultante fue de aproximadamente 10% en peso de la alimentación, indicando que esencialmente todo el aceite contenido se convirtió al éster.

5 La fracción de éster luego se destiló y el biodiesel recuperado se analizó para la glicerina total y libre, puesto que estos son los componentes claves de la producción de éster exitosa basada en la prueba de laboratorio previa. El material estuvo muy debajo de los
10 estándares de ASTM permisibles.

EJEMPLO 4: Salvado de Arroz:

 El salvado de arroz es otro material que es un co-producto mayor de esta industria de procesamiento de grano. Hay cantidades significantes de este material
15 producido en los Estados Unidos y especialmente extranjeros. El volumen de este material se utiliza en varios aditivos de alimentos y tiene un valor relativamente bajo.

 Una muestra de salvado de arroz se procesó en la
20 misma manera como aquella utilizada para la muestra de DDG (en el Ejemplo 3). La composición del salvado fue un poco similar a aquella del DDG con respecto al contenido de carbohidrato (es decir, potencialmente fermentable) pero el contenido de aceite fue un poco más alto (típicamente 18%
25 en peso o más).

 Después de la recuperación del éster, el material se destiló y el biodiesel se analizó. Nuevamente el material estuvo bien dentro de las especificaciones. También, la cantidad de biodiesel producida estuvo en línea
30 con el valor esperado basado en el contenido de aceite. Varias pruebas han indicado que la producción de biodiesel

esperada es aproximadamente la misma (similar-volumen) como el contenido de aceite en el material de alimentación de partida.

La fracción de carbohidrato tratado restante
5 luego normalmente sería sometida a la fermentación puesto que la composición en esta etapa es similar al material obtenido en el procesamiento de DDG.

EJEMPLO 5: Análisis de cianobacterias para el contenido de lípido neutro libre y fosfolípido libre

10 La muestra de cianobacterias se almacenó a -20°C hasta el análisis. Pesos apropiados de la muestra se diluyeron con Hexano:Isopropano para el análisis de lípido neutro y Cloroformo:Metanol para el análisis de fosfolípido. Las muestras se sometieron a vórtice, se
15 sonicaron y se filtraron con jeringa antes de la inyección para el análisis de HPLC para extraer los lípidos libres (es decir, lípidos no enlazados a la proteína) de la muestra.

Análisis de HPLC. El análisis de lípido neutro se
20 realizó mediante la cromatografía líquida de alto desempeño de fase normal de gradiente con la detección de dispersión de luz evaporativa. Para la determinación de lípido neutro, los estándares consistieron de TG, DG, MG, y FFA en 1.0 mg/ml - 0.03125 mg/ml cada uno. Para la determinación de
25 fosfolípido, los estándares y las muestras se inyectaron en una columna de HPLC de fase normal y se analizaron mediante el detector de dispersión de luz evaporativo. La curva de calibración de seis niveles se utilizó para calcular la cantidad de cada fosfolípido en la muestra. Los estándares
30 de HPLC para fosfolípidos consistieron de PC de Soja, PE de Soja, PI de Soja, LPC de Soja, PS de Soja y 16:0-18:1 PA en

1.0 mg/ml - 0.0625 mg/ml cada uno.

Resultados. La Tabla 2 reporta los resultados de por ciento en peso (p/p) del análisis de lípido neutro. La Tabla 3 reporta los resultados de por ciento en peso (p/p) del análisis de fosfolípido.

TABLA 2: Lípidos neutros en % en peso.

Muestra	TG	DG	FFA	MG	Total
Espirulina Lote 9808	2.8	0.2	0.2	ND	3.2

ND = no detectado; TG, triglicéridos; DG, diglicéridos; FFA, ácidos grasos libres; MG, monoglicéridos.

TABLA 3: Fosfolípidos en % en peso.

Muestra	PE	PC	PA	PI	PS	LPC	Total
Espirulina Lote 9808	1.2	ND	ND	ND	ND	ND	1.2

ND = no detectado; PE, fosfatidiletanolamina; PC, fosfatidilcolina; PA, ácido fosfatídico; PI, fosfatidilinositol; PS, fosfatidilserina; LPC, lipofosfatidilcolina.

El contenido de lípido libre total fue 4.4% en peso. Basado en estos resultados, una muestra de cianobacterias se esperó que produzca 4% en peso de ésteres metílicos de ácido graso (FAMES) basado en el peso total de cianobacterias y asumiendo la conversión de 100% del contenido de lípido libre a FAMES.

EJEMPLO 6: Prueba de Cianobacterias utilizando el Método Descubierto

El siguiente ejemplo ilustra el proceso y producto resultante para materiales de alimentación de cianobacterias. Cincuenta gramos de cianobacterias secas, 0 gramos de [que clase] catalizador ácido, 20 gramos de agua

y 100 gramos de metanol se hicieron reaccionar. No se adicionó catalizador ácido a la reacción. La temperatura estuvo entre los 250°C-280°C. La presión estuvo entre 10'342,680.0 y 13'100,728.0 Pa (1500 y 1900 psig). El tiempo de reacción estuvo entre 5-30 minutos. Las algas de partida se esperaron que contenga de 4% en peso a 6% en peso de contenido de lípido del cual los valores de fosfolípido variaron de 1% en peso a 2% en peso.

Los productos de reacción resultante se centrifugaron para separar el material sólido (es decir, pulpa) del biocombustible. El biocombustible se desmetiló como es descrito en lo anterior. La pulpa de la centrifugación se puede procesar en, por ejemplo, etanol como es descrito en lo anterior.

El experimento se repitió dos veces generando 8 gramos (16% en peso basado en el peso total del material de partida de cianobacterias) y 10 gramos (20% en peso basado en el peso total del material de partida de cianobacterias) de FAMES, respectivamente. La Tabla 4 lista los tipos y cantidades en porcentaje de FAMES en la muestra de 10 gramos. Estos resultados indicaron que el aceite contenido, incluyendo los fosfolípidos, fue de manera esencial completamente convertido a ésteres metílicos de ácido grado. Además, la cantidad de FAMES generada fue de aproximadamente 4 a 5 más que lo esperado basado en el contenido de lípido libre total de las cianobacterias como es observado en el Ejemplo 5. La reacción también generó 75-80% en peso de pulpa seca y 5% en peso de ceniza.

TABLA 4

<u>FFA</u>	M.W.	FAME (uM)	FAME (mM)	Dilución 1E3	FAME (mg/ml)	<u>Por</u> <u>ciento</u>
------------	------	--------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------------------

						<u>FAME</u>
<u>UNK</u>	228.38	92.4	0.0924	1000	21.1	<u>0.89</u>
<u>UNK</u>	228.38	42.5	0.0425	1000	9.7	<u>0.41</u>
<u>14:0</u> <u>FFA</u>	228.38	553.2	0.5532	1000	126.3	<u>5.31</u>
<u>15:0</u> <u>FFA</u>	242.21	54.8	0.0548	1000	13.3	<u>0.56</u>
<u>UNK</u>	242.21	30.2	0.0302	1000	7.3	<u>0.31</u>
<u>16:0</u> <u>FFA</u>	256.43	2385.1	2.3851	1000	611.6	<u>25.70</u>
<u>UNK</u>	256.43	101.6	0.1016	1000	26.1	<u>1.09</u>
<u>16:1</u> <u>FFA</u>	254.43	1966	1.966	1000	500.2	<u>21.02</u>
<u>UNK</u>	254.43	172.7	0.1727	1000	43.9	<u>1.85</u>
<u>UNK</u>	254.43	62.6	0.0626	1000	15.9	<u>0.67</u>
<u>UNK</u>	254.43	36.7	0.0367	1000	9.3	<u>0.39</u>
<u>17:0</u> <u>FFA</u>	270.48		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>UNK</u>	270.48	64	0.064	1000	17.3	<u>0.73</u>
<u>17:1</u> <u>FFA</u>	268.48		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>18:0</u> <u>FFA</u>	284.48	57.3	0.2573	1000	16.3	<u>0.68</u>
<u>18:1</u> <u>FFA</u>	282.48	449	0.449	1000	126.8	<u>5.33</u>
<u>18:2</u> <u>FFA</u>	280.48	280.1	0.2801	1000	78.6	<u>3.30</u>
<u>UNK</u>	280.48	49.4	0.0494	1000	13.9	<u>0.58</u>
<u>18:3</u> <u>FFA</u>	278.48	57.9	0.0579	1000	16.1	<u>0.68</u>

<u>19:0</u> <u>FFA</u>	298.51		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>20:0</u> <u>FFA</u>	312.54		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>20:1</u> <u>FFA</u>	310.54		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>20:2</u> <u>FFA</u>	308.53		0	1000	0.0	<u>0.00</u>
<u>UNK</u>	308.53	58.5	0.0585	1000	18.0	<u>0.76</u>
<u>20:4</u> <u>FFA</u>	304.52	277.2	0.2772	1000	84.4	<u>3.55</u>
<u>UNK</u>	304.52	167.9	0.1679	1000	51.1	<u>2.15</u>
<u>UNK</u>	304.52	136	0.136	1000	41.4	<u>1.74</u>
<u>20:5</u> <u>FFA</u>	302.54	790.1	0.7901	1000	239.0	<u>10.04</u>
<u>UNK</u>	302.54	250.7	0.2507	1000	75.8	<u>3.19</u>
<u>UNK</u>	302.54	151.9	0.1519	1000	46.0	<u>1.93</u>
<u>UNK</u>	302.54	600.8	0.6008	1000	181.8	<u>7.64</u>
<u>UNK</u>	302.54	64.5	0.0645	1000	19.5	<u>0.82</u>
<u>22:6</u> <u>FFA</u>	328.57		0	1000	0.0	<u>0.00</u>

* * *

El proceso divulgado se ha probado con una variedad de materiales de alimentación que contienen aceite/almidón así como materiales de alto contenido de jabón. Los ejemplos se muestran para propósitos de ilustración solamente y de ninguna manera restringen el alcance en cuanto a los materiales potenciales que son adecuados para este procedimiento.

La presente invención no va a ser limitada en el

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer ésteres alquílicos de ácido graso, el método caracterizado porque comprende:

(a) combinar un material de alimentación con un alcohol en
5 donde el material de alimentación comprende (i) fosfolípidos y (ii) material celulósico, proteínas, o ambos; y

(b) hacer reaccionar el material de alimentación y el alcohol a un pH en el intervalo de 0 a 7, a una temperatura
10 en el intervalo de 140°C a 300°C, y a una presión en un intervalo de 3'447,560 Pa (500 psig) a 19'306,336.0 Pa (2800 psig) para (i) generar ésteres alquílicos de ácido graso de los fosfolípidos, (ii) segmentar el material celulósico, si está presente, y (iii) acortar las proteínas, formar
15 aminoácidos, o ambos, si están presentes proteínas.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación contiene por lo menos 10% en peso del material celulósico basado en el peso seco del material de alimentación.

20 3. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación contiene por lo menos 10% en peso de proteínas basado en el peso seco del material de alimentación.

4. El método de conformidad con la reivindicación
25 1, caracterizado porque el contenido de agua de la combinación antes de la reacción es de 30% en peso a 40% en peso del peso seco del material de alimentación.

5. El método de conformidad con la reivindicación
1, caracterizado porque además comprende adicionar un éster
30 alquílico de ácido graso a la combinación antes de la reacción.

6. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende secar el material de alimentación antes de combinar el material de alimentación con el alcohol.

5 7. El método de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el contenido de agua del material de alimentación después del secado está en el intervalo de 3% en peso a 5% en peso del peso seco del material de alimentación.

10 8. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol es metanol o etanol.

 9. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol está en una cantidad de 50% a 320% de exceso molar del aceite contenido en el
15 material de alimentación.

 10. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción del material de alimentación y el alcohol se realiza sin un catalizador ácido.

20 11. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el pH está en el intervalo de 5 a 7.

 12. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura está
25 en el intervalo de 240°C a 300°C.

 13. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la presión está en el intervalo de 10'342,680.0 Pa (1500 psig) a 13'790,240.0 Pa (2000 psig).

30 14. Un método para hacer ésteres alquílicos de ácido graso, el método caracterizado porque comprende:

(a) combinar un material de alimentación con un alcohol, en donde el material de alimentación comprende fosfolípidos, por lo menos 10% en peso de material celulósico basado en el peso seco del material de alimentación y por lo menos
5 10% en peso de proteínas basado en el peso seco del material de alimentación; y

(b) hacer reaccionar el material de alimentación y el alcohol a un pH en el intervalo de 5 a 7, a una temperatura en el intervalo de 240°C a 300°C, y en una presión en un
10 intervalo de 10'342,680.0 Pa (1500 psig) a 13'790,240.0 Pa (2000 psig) para generar ésteres alquílicos de ácido graso de los fosfolípidos, segmentar un material celulósico, acortar las proteínas y formar aminoácidos.

15. El método de conformidad con la
15 reivindicación 14, caracterizado porque el contenido de agua de la combinación antes de la reacción es de 30% en peso a 40% en peso del peso seco del material de alimentación.

16. El método de conformidad con la
20 reivindicación 14, caracterizado porque además comprende adicionar un éster alquílico de ácido graso a la combinación antes de la reacción.

17. El método de conformidad con la
reivindicación 14, caracterizado porque además comprende
25 separar los ésteres alquílicos de ácido graso resultantes del material celulósico segmentado resultante.

18. El método de conformidad con la
reivindicación 14, caracterizado porque la reacción del material de alimentación y el alcohol se realiza sin un
30 catalizador ácido.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona a un método para producir ésteres alquílicos de ácido graso así como azúcares simplificados celulósicos, polímeros de proteína
5 acortados, aminoácidos o combinaciones de los mismos que resultan de la esterificación simultánea e hidrólisis, alcoholisis, o ambas de algas y otros materiales que contienen aceite, que contienen fosfolípidos, ácidos grasos libres (FFA), glicéridos o combinación de los mismos, así
10 como polisacáridos, celulosa, hemicelulosa, lignocelulosa, polímeros de proteína o combinación de los mismos en la presencia de un alcohol y un catalizador ácido opcional.