

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 956**

51 Int. Cl.:

**B01D 15/00** (2006.01)

**B01J 20/10** (2006.01)

**B01J 39/14** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

**C11C 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2008 E 08749268 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2285940**

54 Título: **Proceso para la eliminación de esterilglicósidos del biodiesel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.07.2013**

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)**  
**Lenbachplatz 6**  
**80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**SOHLING, ULRICH;**  
**RUF, FRIEDRICH;**  
**ORTIZ NIEMBRO, JOSE ANTONIO;**  
**CONDEMARIN VARGAS, ROSALINA y**  
**BELLO, JORGE**

74 Agente/Representante:

**CANELA GIMÉNEZ, María Teresa**

ES 2 411 956 T3

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

**Descripción**

La invención se refiere a un procedimiento de  
5 purificación de biodiésel, precursores de biodiésel,  
grasas vegetales o animales y sus mezclas.

Dados los recursos limitados de materias primas fósiles y  
el creciente aumento de los precios energéticos, existe  
10 un interés cada vez mayor por los combustibles a base de  
materias primas renovables. En particular, el biodiésel  
se añade actualmente a los combustibles diésel  
disponibles en el mercado. Además, se pueden utilizar  
grasas vegetales o animales como combustibles o éstas  
15 sirven de material de partida para la producción de  
biodiésel.

El biodiésel se produce mediante alcoholisis de  
triglicéridos, donde un mol de triglicérido reacciona con  
20 tres moles de alcohol formando un mol de glicerina y tres  
moles del correspondiente éster de ácido graso. La  
conversión comprende tres reacciones reversibles, donde  
el triglicérido se transforma progresivamente en un  
diglicérido, un monoglicérido y, por último, en  
25 glicerina. En cada uno de estos pasos se consume un mol  
de alcohol y se libera un mol de éster de ácido graso. El  
metanol se emplea como alcohol en la mayoría de  
procedimientos industriales. No obstante, también se  
comercializa biodiésel que contiene éster de etilo o de  
30 propilo de ácido graso.

La transesterificación se puede realizar como procedimiento de una sola etapa. No obstante, también es posible realizar la transesterificación en varias etapas. Entonces se añade únicamente una parte del metanol necesario en cada paso y se separa la fase de glicerina después de cada paso. Además, la alcoholisis se puede realizar tanto por catálisis ácida como básica.

En la mayoría de procedimientos industriales, la alcoholisis de triglicéridos se realiza por catálisis alcalina homogénea. El ión alcóxido que actúa de catalizador se genera, por ejemplo, disolviendo un alcoholato alcalino en alcohol o convirtiendo el metal alcalino puro con el alcohol. En la metanólisis también se puede disolver el correspondiente hidróxido alcalino en metanol. Dado que en la alcoholisis de triglicéridos se produce una separación en fases relativamente rápida con la glicerina resultante, la mayor parte del catalizador alcalino se retira con relativa rapidez de la mezcla reactiva. Por ello, los ésteres de ácidos grasos resultantes apenas entran en contacto con el catalizador, por lo que el peligro de saponificación es reducido. En relación con el aceite empleado, el catalizador se utiliza generalmente en una cantidad de entre un 0,5 y un 1% en peso. Para más detalles sobre la producción de biodiésel nos remitimos a la monografía de M. Mittelbach, C. Remschmidt, "Biodiesel; The comprehensive Handbook", Graz, 2004; ISBN 3-200-00249-2.

Los triglicéridos utilizados como materiales de partida para la producción de biodiésel se pueden obtener, por

ejemplo, de grasa vegetal o animal. En la producción mundial de biodiésel se utilizan principalmente cuatro materiales de partida para las materias primas vegetales: aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja y  
5 aceite de palma. Otros materiales de partida con importancia comercial son grasas animales como, por ejemplo, sebo de vacuno, y grasas de freír usadas.

Para retirar del biodiésel los jabones resultantes de la  
10 producción de biodiésel, así como el metanol, la glicerina, los monoglicéridos y diglicéridos restantes, se realiza generalmente un lavado con agua después de la transesterificación. Si el biodiésel crudo contiene grandes cantidades de jabones, se puede formar una  
15 emulsión estable, lo que dificulta claramente la separación de los ésteres de ácidos grasos.

Actualmente se plantean cada vez más requisitos a las propiedades de combustibles a base de materias primas renovables, tanto por parte de los consumidores como de  
20 las autoridades. Con el fin de garantizar una combustión determinada del biodiésel se han determinado, por ejemplo, en Alemania valores límite para los componentes menores de éste. Según la norma DIN EN 14214, se ha  
25 determinado para los monoglicéridos un contenido máximo de un 0,8% en peso, para la glicerina libre un contenido máximo de un 0,2% en peso, para los diglicéridos un contenido máximo de un 0,2% en peso y para los triglicéridos igualmente un contenido máximo de un 0,2%  
30 en peso.

Dado que el biodiésel se produce a partir de materias primas naturales, las concentraciones de impurezas y su composición oscilan dentro de unos límites amplios. Esto puede generar dificultades para la producción del biodiésel. Si el biodiésel se enfría a temperatura ambiente después de la producción, o también durante un almacenamiento prolongado, a menudo se obtienen, por ejemplo, pequeñas cantidades de una precipitación fina que puede provocar, por ejemplo, una obstrucción de los filtros. Los glicósidos y, en particular, los esterilglicósidos se han identificado como una clase de sustancia que provoca la formación de precipitaciones en el biodiésel producido por transesterificación de aceites vegetales. Los esteroides son esteroides derivados del colesterol que sólo llevan un grupo hidroxilo en C-3 y, por lo demás, no llevan ningún grupo funcional. Generalmente presentan un compuesto doble en posición 5/6, con menos frecuencia también en posición 7/8 u 8/9. Formalmente son alcoholes, por lo que también se les suele denominar esteroides. Además del esteroide unido mediante un enlace glicosídico, los esterilglicósidos naturales comprenden a menudo un ácido graso con el que se ha acilado el grupo hidroxilo primario del azúcar. Así, son muy solubles en grasas vegetales o animales. Se supone que durante la alcoholisis de triglicéridos también se divide el grupo acilo en el grupo hidroxilo primario de los esterilglicósidos, obteniéndose un esterilglicósido no acilado. Estos esterilglicósidos no acilados son prácticamente insolubles en el biodiésel. Así, están presentes en forma de partículas suspendidas muy finas que, por ejemplo, pueden actuar como gérmenes para la cristalización de otros compuestos. Así, se puede

producir a su vez un aumento de las dificultades que provocan, por ejemplo, los monoglicéridos presentes en el biodiésel. En concentraciones muy bajas, los esterilglicósidos no acilados pueden causar una deposición de los agregados sólidos del biodiésel. Las concentraciones en el margen de dos dígitos de ppm pueden provocar la formación de enturbiamientos en el biodiésel a temperatura ambiente. Los esterilglicósidos no acilados presentan un punto de fusión muy elevado de aprox. 240°C. Así, los enturbiamientos o precipitaciones provocados por esterilglicósidos no acilados no se pueden disolver a una mayor temperatura por calentamiento del biodiésel. Si ya hay sedimentos en un filtro, éste se obstruye por completo con relativa rapidez en presencia de esterilglicósidos no acilados en el biodiésel.

Después del proceso de producción, el biodiésel se somete a una comprobación final. Si se constata que no supera la prueba de obstrucción de filtros porque el biodiésel terminado contiene todavía cantidades muy pequeñas de esterilglicósido no acilado, no se autoriza el biodiésel.

Un procedimiento conocido del estado de la técnica para la separación de componentes como, por ejemplo, esterilglicósidos, del biodiésel se basa en que el biodiésel crudo se enfría a bajas temperaturas y después se filtra. No obstante, este procedimiento resulta muy costoso en su realización.

El documento WO 2007/076163 A describe un procedimiento de tratamiento de biodiésel con adsorbentes y similares para retirar los esterilglicósidos.

5 Así, la invención tenía por finalidad poner a disposición un procedimiento de purificación de biodiésel con el que también se puedan retirar del biodiésel cantidades muy pequeñas de glicósidos y, en particular, esterilglicósidos. Este procedimiento se debe poder  
10 realizar de una manera muy sencilla y económica y emplear además para la purificación fina de un biodiésel que presente ya una excelente calidad.

Esta finalidad se resuelve mediante un procedimiento con  
15 las características de la reivindicación 1 de la patente. Las formas de realización preferentes del procedimiento según la invención son objeto de las reivindicaciones secundarias dependientes.

20 Según la invención se ha constatado que, utilizando un adsorbente especial que contiene una fase de mezcla especial de esmectita y gel de sílice, también se pueden retirar del biodiésel cantidades muy pequeñas de glicósidos y, en particular, esterilglicósidos. Este tipo  
25 de fases de mezcla de esmectita y gel de sílice son accesibles de fuentes naturales, poniéndose así a disposición de una manera sencilla y económica. Asimismo, sólo se necesita una cantidad relativamente pequeña del adsorbente para retirar los glicósidos todavía presentes  
30 en el biodiésel y, en particular, los esterilglicósidos

no acilados. Así, el procedimiento se puede emplear perfectamente para realizar una purificación posterior del biodiésel. Este tipo de etapa de purificación adicional se puede emplear cuando, una vez producido el  
5 biodiésel, no se cumplen las especificaciones, por ejemplo, de esterilglicósidos no acilados y se requiere una purificación posterior. No obstante, el procedimiento según la invención también se puede emplear de forma rutinaria, por ejemplo, como etapa de purificación final  
10 para el perfeccionamiento posterior del biodiésel.

Según la invención se describe así un procedimiento de purificación de biodiésel donde

- 15 -se pone a disposición un biodiésel crudo que contiene al menos un glicósido en una cantidad inferior a 500 ppmn;
- se convierte el biodiésel crudo con un adsorbente que contiene al menos una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice, donde la fase de mezcla de esmectita y gel  
20 de sílice presenta al menos los siguientes parámetros físicos:
  - una superficie específica de más de 120 m<sup>2</sup>/g
  - un volumen poroso total de más de 0,35 ml/g;
  - un contenido de silicio, expresado en SiO<sub>2</sub>, de al  
25 menos un 60% en peso y
  - se separa el biodiésel purificado del adsorbente.

En el procedimiento según la invención se pone a disposición primero un biodiésel crudo.

Por "biodiésel" se entiende una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos como la que se obtiene habitualmente en la alcoholisis de grasas y aceites naturales. La alcoholisis se puede haber realizado tanto  
5 por catálisis ácida como alcalina. Como grasas y aceites naturales se pueden emplear aceites y grasas como los que se utilizan habitualmente en la producción de biodiésel. Además, si se hace referencia a "grasas" se deben incluir los aceites. Asimismo, cuando se hace referencia a  
10 aceites se deben incluir las grasas. Por grasas y aceites se entienden en general los triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga. Los ácidos grasos comprenden preferentemente más de 10 átomos de carbono y abarcan preferiblemente entre 15 y 40 átomos de carbono. La  
15 cadena alquílica de ácidos grasos es preferentemente una cadena lineal. Puede ser totalmente hidrogenada o comprender también uno o varios compuestos dobles. Los materiales de partida adecuados son grasas vegetales como aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja o  
20 aceite de palma. No obstante, también se pueden utilizar otras grasas vegetales como aceite *Jatropha* o aceites obtenidos de algas. Estos aceites no son aptos para el consumo humano. Además, para la producción de estas plantas no se utiliza ninguna superficie agrícola que sea  
25 también adecuada para la producción de alimentos. La nuez *Jatropha* también se puede cultivar, por ejemplo, en terrenos muy pobres que no resultan adecuados para la producción de cereales. Asimismo, se pueden utilizar grasas animales como, por ejemplo, sebo de vacuno.  
30 También es posible utilizar grasas usadas como grasas de freír. Se pueden utilizar tanto aceites y grasas procedentes de una sola fuente como mezclas de grasas o

aceites. Las grasas o aceites se purifican preferentemente antes de la alcoholisis de la manera conocida y, por ejemplo, se desfangan y/o desodorizan. Según una forma de realización preferente, para la alcoholisis se utilizan grasas o aceites con un contenido de lecitina inferior a un 10% en peso y, en particular, inferior a un 5% en peso, más preferentemente inferior a 10 ppm y, en particular, inferior a 5 ppm.

10 Estas grasas y aceites se dividen habitualmente en glicerina y éster de ácido graso mediante alcoholisis. La alcoholisis se realiza preferentemente por catálisis alcalina. Para la producción de biodiésel se pueden emplear como alcoholes los habituales como, por ejemplo, metanol, etanol o propanol. También se pueden utilizar otros alcoholes.

En el marco de la presente invención, el término "biodiésel" también puede designar en particular cualquier mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos. El resto de alquilo del éster alquílico de ácido graso puede ser, por ejemplo, de cadena lineal o ramificado y comprender entre 1 y 28 átomos de carbono. En particular, el éster alquílico de ácido graso puede ser, por ejemplo, un éster de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de pentilo o de hexilo de un ácido graso. La mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos comprende preferentemente un contenido de al menos un 70% en peso, preferentemente de al menos un 85% en peso, preferiblemente de al menos un 95% en peso y, en particular, de al menos un 98% en peso de ésteres

alquílicos de ácidos grasos, siempre respecto al peso total de los componentes orgánicos de la mezcla.

Las mezclas designadas como biodiésel pueden presentar  
5 las cantidades de monoglicéridos, diglicéridos y/o  
triglicéridos que se desee. El biodiésel puede presentar  
preferentemente un contenido limitado de monoglicéridos,  
diglicéridos y/o triglicéridos. Por ejemplo, el biodiésel  
puede presentar un contenido máximo de un 2% en peso,  
10 preferentemente de como máximo un 0,8% en peso para los  
monoglicéridos, un contenido máximo de un 2% en peso,  
preferentemente de como máximo un 0,2% en peso para los  
diglicéridos y/o un contenido máximo de un 2% en peso,  
preferentemente de como máximo un 0,2% en peso para los  
15 triglicéridos, determinado según la norma DIN EN 14214.

La mezcla obtenida en la alcoholisis de grasas y aceites  
se regenera de la manera habitual. Así, por ejemplo, se  
puede separar la fase de glicerina del biodiésel crudo o  
20 lavar el biodiésel crudo con agua una o varias veces. Sin  
embargo, también es posible purificar primero el  
biodiésel crudo obtenido en la alcoholisis con la ayuda  
de un adsorbente.

25 Por "biodiésel crudo" se entiende cualquier biodiésel que  
presente un mayor contenido de glicósidos que un  
biodiésel que se haya purificado con el procedimiento  
según la invención. Así, por "biodiésel purificado" se  
entiende un biodiésel que presente un menor contenido de  
30 glicósidos que el biodiésel crudo.

Así, un biodiésel crudo puede ser un biodiésel obtenido inmediatamente después de la alcoholisis de grasas y/o aceites, por ejemplo, inmediatamente después de la separación de la fase de glicerina. No obstante, un  
5 biodiésel crudo también puede ser un biodiésel que ya haya pasado por etapas de purificación después de la alcoholisis, pero que todavía presente un contenido excesivo de glicósidos y, en particular, un contenido excesivo de esterilglicósidos, por lo que no cumple una  
10 determinada especificación y se debe someter a una purificación posterior.

Según la invención, el biodiésel crudo se mezcla con un adsorbente especial.

15

Como adsorbente se utiliza una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice caracterizada por una superficie específica muy elevada de más de 120 m<sup>2</sup>/g y, preferentemente, más de 150 m<sup>2</sup>/g. La fase de mezcla de  
20 esmectita y gel de sílice puede presentar una superficie específica de hasta 300 m<sup>2</sup>/g y, preferentemente, hasta 280 m<sup>2</sup>/g. Además, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente se caracteriza por un gran volumen poroso total de más de 0,35 ml/g. El  
25 adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención presenta un porcentaje inusualmente elevado de una fase de gel de sílice. Así, el adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención presenta un alto porcentaje de silicio, expresado en SiO<sub>2</sub>, de al menos un  
30 60% en peso, preferentemente más de un 63% en peso y de forma especialmente preferente más de un 70% en peso.

Según una forma de realización del procedimiento, el porcentaje de silicio de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice es inferior a un 85% en peso. Según otra forma de realización, el porcentaje de silicio del adsorbente, expresado en  $\text{SiO}_2$ , es inferior a un 75% en peso.

Sorprendentemente se ha constatado que con la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención también se pueden retirar del biodiésel crudo pequeñas cantidades de glicósidos y, en particular, esterilglicósidos. Los inventores parten del supuesto de que, en el procedimiento según la invención, el adsorbente une los glicósidos interferentes, por lo que no actúa únicamente como medio filtrante. En particular, cuando están presentes en el biodiésel en concentraciones muy bajas, por ejemplo, en el margen de dos dígitos de ppm, los esterilglicósidos forman una precipitación de partículas muy finas que sólo se puede retener difícilmente con un medio filtrante. En el procedimiento según la invención se logra retirar los esterilglicósidos en particular cuando el biodiésel los contiene en pequeñas cantidades y cuando, para la retirada, sólo se utiliza una pequeña cantidad del adsorbente en forma de un granulado relativamente grueso.

El adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención presenta una estructura especial que se diferencia claramente de la estructura de arcillas como, por ejemplo, bentonitas. A diferencia de estas arcillas,

que poseen una estructura laminar relativamente ordenada y que, por ejemplo, se pueden hinchar debido a ello, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente presenta una estructura bastante amorfa.

5 Los inventores parten del supuesto de que la fase amorfa se forma esencialmente con  $\text{SiO}_2$ . En esta matriz relativamente rígida de  $\text{SiO}_2$  se fijan diminutas partículas de un silicato laminar de forma muy deslaminada.

10

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención constituye una mezcla íntima de una arcilla esmectítica y una fase amorfa de dióxido de silicio. Así, no posee ninguna

15 estructura laminar ordenada como es habitual en minerales de arcilla como la bentonita o atapulgita. Macroscópicamente, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice posee una estructura homogénea. Así, no se puede detectar, por ejemplo, con métodos microscópicos

20 ópticos ningún dominio formado por un  $\text{SiO}_2$  tipo gel o un silicato laminar. La presencia de una fase esmectítica se puede demostrar, por ejemplo, mediante la adsorción de azul de metileno. El procedimiento se describe detalladamente en los ejemplos. Por otra parte, la fase

25 de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención es amorfa en los rayos X y no muestra los reflejos típicos de silicatos laminares.

Los inventores parten del supuesto de que la fase de

30 mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención comprende una fase

continua formada por gel de sílice. En esta fase amorfa están intercaladas láminas muy pequeñas de un silicato laminar con una distribución homogénea.

- 5 Así, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se diferencia esencialmente en su estructura de arcillas como las que se utilizan, por ejemplo, como tierras decolorantes naturales para el refinado de aceites. Estas  
10 son silicatos laminares y no comprenden ningún porcentaje importante de una fase amorfa formada por  $\text{SiO}_2$ . La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención contiene láminas formadas por un silicato laminar distribuidas  
15 homogéneamente en su estructura. Esta estructura se diferencia así claramente de una estructura como la que presentan, por ejemplo, las tierras decolorantes de alta actividad. Estas se obtienen por extracción de silicatos laminares con ácidos fuertes. La estructura laminar de  
20 los silicatos laminares utilizados como material de partida se disuelve desde los bordes. Así, este tipo de tierras decolorantes de alta actividad comprende un núcleo formado por un silicato laminar que está rodeado por una cubierta de dióxido de silicio amorfo y presenta  
25 una estructura no homogénea.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención constituye una nueva clase de minerales de arcilla que se diferencia  
30 claramente de los minerales de arcilla utilizados hasta ahora en su estructura y sus propiedades. Los materiales

se pueden extraer de fuentes naturales y poner a disposición de forma sencilla y con costes relativamente bajos.

- 5 La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente en el procedimiento según la invención presenta una superficie específica muy elevada de preferentemente entre 180 y 300 m<sup>2</sup>/g, de forma especialmente preferente entre 185 y 280 m<sup>2</sup>/g y de forma
- 10 particularmente preferente entre 190 y 250 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica se determina según el procedimiento BET. El adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención presenta además un gran volumen poroso de preferentemente más de 0,5, de forma especialmente
- 15 preferente más de 0,55 ml/g y de forma particularmente preferente más de 0,60 ml/g. Según una forma de realización del procedimiento, el adsorbente presenta un volumen poroso inferior a 1,2 ml/g. Según otra forma de realización del procedimiento, el volumen poroso es
- 20 inferior a 1,0 ml/g y, según otra forma de realización, inferior a 0,9 ml/g.

- La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente en el procedimiento según la invención
- 25 comprende una fase amorfa compuesta de SiO<sub>2</sub> que forma una matriz relativamente rígida. Esta matriz presenta poros de gran tamaño a través de los cuales el biodiésel crudo penetra fácilmente en el adsorbente. En el interior de la matriz están intercaladas pequeñas láminas de silicatos
- 30 laminares que actúan como adsorbente. Si en las arcillas utilizadas hasta ahora sólo se emplean los bordes de las

partículas para la adsorción de sustancias interferentes, en la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se puede emplear un porcentaje mucho mayor del volumen de

5 partículas. Los inventores suponen que los glicósidos y, en particular, los esterilglicósidos presentes en forma de precipitación fina o disueltos en el biodiésel crudo se adsorben en la superficie de la estructura de la fase esmectítica muy deslaminada que contiene la fase de

10 mezcla de esmectita y gel de sílice. En sí se conoce que las arcillas, es decir, los silicatos laminares, adsorben alcoholes y polioles y los pueden intercalar en capas intermedias aumentando la distancia entre las capas. Sin embargo, dado que los glicósidos y, en particular, los

15 esterilglicósidos constituyen moléculas relativamente grandes, se ve dificultada la penetración de estos glicósidos en la estructura laminar de una arcilla como, por ejemplo, bentonita. Además, los esterilglicósidos en particular están presentes en forma de una sustancia

20 sólida muy fina, por lo que no cabe esperar que los esterilglicósidos sean adsorbidos por pequeñas cantidades de arcillas. En la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención, la fase esmectítica está presente de forma muy

25 deslaminada con una distribución muy fina. Dado que la estructura de la fase de gel de sílice es muy porosa, el biodiésel crudo se conduce a la fase esmectítica finamente distribuida para poder adsorber los glicósidos interferentes y, en particular, los esterilglicósidos. La

30 fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención apenas se hincha, aunque gracias a la distribución fina de la fase

esmeclítica se pone a disposición una gran cantidad de sitios de unión para los glicósidos interferentes.

5 La fase de mezcla de esmeclita y gel de sílice utilizada como adsorbente se puede incorporar en cualquier forma en el biodiésel crudo que se desee purificar. Así, es posible, por ejemplo, mezclar el adsorbente en forma molida en el biodiésel.

10 Si el adsorbente se incorpora en forma de polvo o granulado en el biodiésel crudo y queda suspendido en éste, en esta forma de realización del procedimiento según la invención se mueve el biodiésel crudo preferentemente durante la purificación, por ejemplo, con  
15 la ayuda de un agitador para mezclar íntimamente el adsorbente con el biodiésel y adsorber así los glicósidos interferentes.

La cantidad de adsorbente que se añade al biodiésel  
20 depende de la cantidad del glicósido que contiene el biodiésel crudo. Si se utiliza un biodiésel crudo como el que se obtiene inmediatamente después de la alcoholisis, resulta conveniente utilizar mayores cantidades de adsorbente. Si, según una forma de realización  
25 preferente, el procedimiento según la invención se utiliza para la purificación posterior de un biodiésel crudo que únicamente contiene pequeñas impurezas producidas por glicósidos, la cantidad del adsorbente añadido se puede mantener al mínimo de manera  
30 correspondiente.

El tiempo de tratamiento durante el cual el biodiésel crudo entra en contacto con el adsorbente depende de las cantidades relativas de biodiésel crudo y adsorbente, así como de la cantidad de glicósidos y, en particular, esterilglicósidos que contiene el biodiésel crudo. No obstante, el adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención se caracteriza por una cinética relativamente rápida debido a su estructura de poros muy abiertos. El tiempo de contacto seleccionado entre el biodiésel crudo y el adsorbente es preferiblemente superior a 5 minutos, preferentemente entre 10 y 120 minutos, de forma especialmente preferente entre 15 y 60 minutos y de forma particularmente preferente entre 5 y 30 minutos.

15

El procedimiento según la invención tiene lugar preferentemente a temperatura ambiente o de forma especialmente preferente a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Así, el biodiésel crudo presenta preferentemente una temperatura situada en un margen de entre 15 y 100°C y, de forma especialmente preferente, entre 30 y 90°C, durante el tratamiento con el adsorbente. El biodiésel crudo presenta de forma particularmente preferente una temperatura situada en un margen de entre 40 y 80 °C durante el tratamiento con el adsorbente. La purificación y, en particular, la purificación fina del biodiésel se realiza preferentemente a una temperatura superior a la temperatura ambiente. La experiencia indica que la solubilidad de los esterilglicósidos en el biodiésel mejora a estas temperaturas. Calentando el biodiésel

crudo se pueden volver a disolver los esterilglicósidos resultantes una vez enfriado el biodiésel. Los trabajos a una mayor temperatura garantizan también que los esterilglicósidos se empobrezcan por adsorción en el adsorbente y que no se produzca únicamente una filtración. Esto es especialmente importante cuando el adsorbente se pone a disposición en forma de material de relleno de columna para la purificación del biodiésel crudo. La formación de precipitaciones obstruiría la columna y dificultaría también una regeneración de la misma. Después del tratamiento, el adsorbente se vuelve a separar del biodiésel. Para ello, se pueden emplear los procedimientos habituales. Por ejemplo, se puede dejar sedimentar el adsorbente y decantar el biodiésel sobrenadante purificado. Sin embargo, también es posible separar el adsorbente del biodiésel purificado, por ejemplo, por filtración.

Tal y como ya se ha explicado anteriormente, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se caracteriza por una estructura especial que comprende una matriz amorfa formada por  $\text{SiO}_2$  que es relativamente rígida y en la que están intercaladas de manera homogénea partículas de arcilla muy pequeñas.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente en el procedimiento según la invención presenta preferentemente un porcentaje de la fase amorfa de al menos un 10% en peso, de forma especialmente preferente al menos un 20% en peso y de forma

particularmente preferente al menos un 30% en peso. Según una forma de realización del procedimiento según la invención, el porcentaje de la fase amorfa en la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice es inferior a un 90%  
5 en peso y, según otra forma de realización, inferior a un 80% en peso. Además de la fase amorfa formada esencialmente por  $\text{SiO}_2$ , la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención comprende una fase esmectítica. El porcentaje  
10 de la fase esmectítica en el adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención es preferentemente inferior a un 60% en peso, de forma especialmente preferente inferior a un 50% en peso y de forma particularmente preferente inferior a un 40% en peso.  
15 Según una forma de realización de la invención, el porcentaje de la fase esmectítica asciende al menos a un 10% en peso y, según otra forma de realización, al menos a un 20% en peso. La proporción entre la fase esmectítica y la fase amorfa se sitúa preferentemente dentro de un  
20 margen de entre 2 y 0,5 y de forma especialmente preferente dentro de un margen de entre 1,2 y 0,8.

Dado que el adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención se extrae preferentemente de fuentes  
25 naturales, el adsorbente puede presentar otros minerales residuales además de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice. El porcentaje de minerales residuales en el adsorbente se sitúa preferentemente en un margen de entre un 0,5 y un 40% en peso, de forma especialmente  
30 preferente entre un 1 y un 30% en peso y de forma particularmente preferente entre un 3 y un 20% en peso.

Algunos ejemplos de minerales residuales son cuarzo, cristobalita, feldespato y calcita. No obstante, el adsorbente también puede contener otros minerales residuales además de los indicados.

5

La estructura de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente y el porcentaje de la fase amorfa o de la fase esmectítica se pueden determinar con diferentes procedimientos.

10

Tal y como se ha explicado anteriormente, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice comprende una fase amorfa formada por  $\text{SiO}_2$ . Esta fase amorfa diluye metafóricamente hablando la fase esmectítica y, en función del porcentaje de la fase esmectítica, reduce la relación señal-ruido de un reflejo típico de un mineral esmectítico. Así, se generan, por ejemplo, reflejos de montmorillonita en pequeños ángulos por la distancia que se repite periódicamente entre las capas de la estructura de montmorillonita. Además, en la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención las partículas de esmectita están muy deslaminadas en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , lo cual provoca una gran ampliación del reflejo correspondiente en el difractograma.

20

En un difractograma de rayos X de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención, los reflejos apenas se distinguen sobre el ruido. La relación señal-ruido se sitúa

25

prácticamente en 1 en los reflejos generados por la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice y en un margen de entre 1 y 1,2 según una forma de realización. No obstante, en el difractograma también pueden aparecer  
5 reflejos nítidos. Sin embargo, éstos se deben a impurezas producidas por minerales residuales como el cuarzo. Los reflejos generados por este tipo de minerales residuales no se tienen en cuenta en el cálculo de la relación señal-ruido.

10

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente en el procedimiento según la invención no muestra prácticamente ningún reflejo 001, que resulta característico de la distancia entre capas en la  
15 estructura cristalina de la bentonita. La relación señal-ruido del reflejo 001 de las partículas esmectíticas se sitúa preferentemente en menos de 1,2 y de forma especialmente preferente en un margen de entre 1,0 y 1,1.

20 El porcentaje de la fase amorfa de dióxido de silicio y de la fase esmectítica se puede determinar mediante una difracción de rayos X cuantitativa. Los detalles del procedimiento se describen, por ejemplo, en "Handbook of Clay Science", F. Bergaya, B.K.G. Therry, G. Nagaly  
25 (Editores), Elsevier, Oxford, Amsterdam, 2006, cap. 12.1: I. Srodon, "Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals; X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", D.M. Moora, R.C. Reynolds, Oxford University Press, New York, 1997, pág.  
30 765 y siguientes.

La difracción de rayos X cuantitativa se basa en el algoritmo de Rietveld. Este algoritmo fue desarrollado originariamente por H.M. Rietveld para el refinamiento de estructuras cristalinas. Este procedimiento se emplea en la mineralogía como procedimiento estándar. Un ejemplo de la industria cementera es el análisis cuantitativo de fases minerales en muestras minerales desconocidas.

El algoritmo de refinamiento de Rietveld se basa en la adaptación de un difractograma simulado a un difractograma medido. En primer lugar, se determinan las fases minerales mediante la asignación de los reflejos que aparecen en el difractograma. Basándose en los minerales comprobados se calcula un difractograma en base a la estructura cristalina de los minerales comprobados en la muestra. En los siguientes pasos se adaptan los parámetros del modelo para lograr una buena concordancia entre el difractograma calculado y el medido. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, el procedimiento del mínimo error cuadrático. Los detalles del procedimiento se describen, por ejemplo, en: R.A. Young: "The Rietveld Method", Oxford University Press, 1995. Mediante el procedimiento de Rietveld también se pueden realizar afirmaciones fiables del difractograma con reflejos muy superpuestos.

Para la aplicación de este procedimiento al análisis de muestras minerales nos remitimos, por ejemplo, a D.K. McCarthy "Quantitative Mineral Analysis of Clay-bearing Mixtures", en: "The Reynolds Cup" Contest. IUCr CPD Newsletter 27, 2002, 12-16.

En la aplicación práctica se determinan cuantitativamente los diferentes minerales en muestras desconocidas con la ayuda de un software comercial. Este tipo de software está disponible, por ejemplo, bajo la denominación

5 "Seifert AutoQuan" de Seifert/GE Inspection Technologies, Ahrensburgo, Alemania.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente en el procedimiento según la invención

10 apenas se hincha en agua. Así, el adsorbente se puede separar fácilmente del biodiésel purificado. Después de su hinchamiento en agua durante 1 hora, el adsorbente presenta preferentemente un volumen de sedimento inferior a 15 ml/2 g, de forma especialmente preferente inferior a

15 10 ml/2 g y de forma particularmente preferente inferior a 7 ml/2 g.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente presenta preferentemente una capacidad de

20 intercambio catiónico de al menos 40 meq/100 g y de forma especialmente preferente de más de 45 meq/100 g, y se selecciona de forma particularmente preferente en un margen de entre 44 y 70 meq/100 g. Gracias a la gran capacidad de intercambio iónico, la fase de mezcla de

25 esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se diferencia, por ejemplo, de las tierras decolorantes de alta actividad que se obtienen por extracción de silicatos laminares con ácidos fuertes a temperatura de ebullición. Éstas se caracterizan por

30 una capacidad de intercambio catiónico muy baja, que se sitúa generalmente por debajo de 40 meq/100 g y que suele

ser inferior a 30 meq/100 g. Así, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se diferencia drásticamente de estas tierras decolorantes de alta actividad.

5

El adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención también se diferencia de manera característica de las llamadas tierras decolorantes de superficie modificada. Estas tierras decolorantes de superficie modificada se obtienen recubriendo un silicato laminar con ácido, por ejemplo, rociando un mineral de arcilla, es decir, un silicato laminar con ácido. Aunque estas tierras decolorantes de superficie modificada poseen una capacidad de intercambio catiónico similar al adsorbente utilizado en procedimientos según la invención, dichas tierras presentan un volumen poroso muy inferior, lo cual las diferencia de manera característica del adsorbente utilizado en el procedimiento según la invención. Si se utilizan tierras decolorantes de superficie modificada, el biodiésel crudo no llega fácilmente a las secciones interiores de las partículas de adsorbente, pues estos minerales de arcilla se hinchan, bloqueando la entrada del biodiésel crudo a las capas intermedias del silicato laminar. Así, la velocidad de adsorción es reducida para estas tierras decolorantes de superficie modificada.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención se caracteriza especialmente por un alto contenido de  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, la fase de mezcla puede contener otros metales y óxidos metálicos además del silicio. Los porcentajes que se

indican a continuación se refieren a una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice que se ha secado a 105°C hasta alcanzar un peso constante.

- 5 La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice presenta preferentemente un bajo contenido de aluminio. El contenido de aluminio, expresado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es preferentemente inferior a un 15% en peso y de forma especialmente preferente inferior a un 10% en peso. Según
- 10 una forma de realización, el contenido de aluminio, expresado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es superior a un 2% en peso. Según otra forma de realización, el contenido de aluminio es superior a un 4% en peso.
- 15 Según otra forma de realización del procedimiento según la invención, la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada como adsorbente contiene magnesio en una cantidad, expresada en  $\text{MgO}$ , inferior a un 7% en peso, de forma especialmente preferente inferior a un 6% en peso y
- 20 de forma particularmente preferente inferior a un 5% en peso. Según una forma de realización del procedimiento según la invención, el adsorbente contiene al menos un 0,5% en peso de magnesio y de forma especialmente preferente al menos un 1,0% en peso, expresado siempre en
- 25  $\text{MgO}$ . Según otra forma de realización, el adsorbente contiene al menos un 2% en peso de  $\text{MgO}$ .

Según otra forma de realización, el adsorbente también puede comprender hierro. La cantidad de hierro que

30 contiene la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice,

expresada en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es preferentemente inferior a un 8% en peso. Según otra forma de realización, el contenido de hierro de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice es inferior a un 6% en peso y, según otra forma de realización, inferior a un 5% en peso. Según otra forma de realización de la invención, el adsorbente contiene hierro en una cantidad, expresada en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de al menos un 1% en peso y, según otra forma de realización, en una cantidad de al menos un 2% en peso.

10

Los inventores parten del supuesto de que la distribución de los radios de los poros repercute en la actividad del adsorbente. Según una primera forma de realización del procedimiento según la invención, preferentemente al menos un 60% y de forma especialmente preferente entre un 65 y un 70% del volumen poroso total del adsorbente se obtienen de poros que presentan un diámetro de al menos 140 Å. Preferentemente al menos un 40%, de forma especialmente preferente al menos un 50% y de forma particularmente preferente entre un 55 y un 60% del volumen poroso total se obtienen de poros que presentan un diámetro inferior a 250 Å, mientras que preferentemente al menos un 20% y de forma especialmente preferente al menos un 25% del volumen poroso total se obtienen de poros que presentan un diámetro de entre 140 y 250 Å. Preferentemente menos de un 20% del volumen poroso total, de forma especialmente preferente menos de un 15 % y de forma particularmente preferente entre un 10 y un 14% del volumen poroso total se deben a poros que presentan un diámetro > 800 Å.

30

Según otra forma de realización preferente, al menos un 20%, preferentemente al menos un 25%, de forma especialmente preferente al menos un 30% y de forma particularmente preferente entre un 33 y un 40% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro inferior a 140 Å.

Además, preferentemente al menos un 10%, de forma especialmente preferente al menos un 13% y de forma particularmente preferente entre un 15 y un 20% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro de entre 75 y 150 Å.

Según otra forma de realización preferente, menos de un 40%, preferentemente menos de un 35% y de forma especialmente preferente entre un 25 y un 33% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro de entre 250 y 800 Å.

Según otra forma de realización preferente, al menos un 12%, preferentemente al menos un 14% y de forma especialmente preferente entre un 14 y un 20% del volumen poroso total se obtienen de poros que presentan un diámetro inferior a 75 Å.

Según otra forma de realización, preferentemente menos de un 80%, de forma especialmente preferente menos de un 75%

y de forma particularmente preferente entre un 60 y un 70% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro superior a 140 Å.

5

Según otra forma de realización preferente, menos de un 60%, preferentemente menos de un 50% y de forma especialmente preferente entre un 40 y un 45% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro de al menos 250 Å.

10

En la siguiente Tabla 1 se resumen los porcentajes preferentes del volumen poroso total respecto al diámetro de poro. Tabla 1: Porcentajes preferentes del volumen poroso que se obtienen de poros con un determinado diámetro en una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice que se utiliza como adsorbente en una primera forma de realización del procedimiento según la invención.

15

20

Diámetro de poro	preferente	especialmente preferente	particularmente preferente
0 -75 Å	> 12 %	> 14 %	15 - 20 %
75 - 140 Å	> 10 %	> 13 %	15 - 20 %
140-250 Å	> 15 %	> 20 %	21 - 25 %
250-800 Å	< 40 %	< 35 %	25 - 33 %
> 800 Å	< 20 %	< 15 %	10 - 14 %

En una segunda forma de realización del procedimiento según la invención se utiliza como adsorbente una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice en la que preferentemente al menos un 20%, de forma especialmente preferente al menos un 22% del volumen poroso y de forma particularmente preferente entre un 20 y un 30% del volumen poroso se obtienen de poros que presentan un diámetro inferior a 75 Å.

10 Más preferentemente al menos un 45% y de forma especialmente preferente al menos un 50% del volumen poroso total de la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice se obtienen de poros que presentan un diámetro inferior a 140 Å.

15

Además, preferentemente menos de un 40% y de forma especialmente preferente menos de un 35% del volumen poroso total se obtienen de poros que presentan un diámetro superior a 250 Å. La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en la segunda forma de realización del procedimiento según la invención sólo presenta un porcentaje mínimo de poros de gran tamaño. No obstante, los glicósidos presentes en el biodiésel se pueden retirar en un intervalo de tiempo adecuado para una aplicación industrial.

20  
25

En la Tabla 2 se resumen los porcentajes preferentes del volumen poroso total que se obtienen de poros con un determinado diámetro, donde el adsorbente equivale a un

adsorbente como el que se utiliza en una segunda forma de realización del procedimiento según la invención.

5 Tabla 2: Porcentajes preferentes del volumen poroso que se obtienen de poros con un determinado diámetro en una fase de mezcla de esmectita y gel de sílice que se utiliza como adsorbente en una segunda forma de realización del procedimiento según la invención.

Diámetro de poro	Porcentaje preferente	Porcentaje especialmente preferente
0 - 250 Å	> 55 %	60 - 80 %
0 - 800 Å	< 90 %	70 - 85 %
> 800 Å	< 30 %	10 - 25 %
75 - 140 Å	< 40 %	20 - 35 %
140 - 250 Å	< 25 %	10 - 20 %
250 - 800 Å	< 20 %	5 - 20 %
75 - 800 Å	< 65 %	50 - 60 %
> 75 Å	< 85 %	60 - 80 %
> 140 Å	< 60 %	30 - 50 %
> 250 Å	< 40 %	25 - 35 %

10

El procedimiento según la invención es adecuado para retirar glicósidos del biodiésel. Tal y como ya se ha explicado, este procedimiento es especialmente adecuado para la purificación posterior de biodiésel ya

15

purificado. Con el procedimiento según la invención también se pueden retirar del biodiésel cantidades muy pequeñas de glicósidos. Así, en esta forma de realización se somete a una purificación posterior un biodiésel ya de  
5 por sí muy puro. De acuerdo con el procedimiento según la invención, el biodiésel crudo presenta un contenido de glicósidos inferior a 500 ppmw. El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para retirar cantidades muy pequeñas de glicósidos y, en particular,  
10 esterilglicósidos. Según una forma de realización preferente, el biodiésel crudo presenta un contenido de glicósidos inferior a 100 ppmw, más preferentemente inferior a 80 ppmw y de forma especialmente preferente inferior a 50 ppmw. Según una forma de realización, el  
15 biodiésel crudo presenta un contenido de glicósidos superior a 10 ppmw y, según otra forma de realización, superior a 20 ppmw.

Por glicósidos se entienden compuestos generales de  
20 hidratos de carbono y agliconas. Los hidratos de carbono pueden ser tanto monosacáridos como oligosacáridos. A su vez, pueden actuar como agliconas todos los compuestos que reaccionen con el hidrato de carbono formando un enlace glicosídico. La aglicona puede tener un enlace  
25 glicosídico tanto  $\alpha$  como  $\beta$ . Los hidratos de carbono pueden ser tanto aldosas como cetosas que, a su vez, pueden estar presentes como anillos de 5 ó 6 elementos, es decir, como furanósidos o piranósidos.

30 El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para separar esterilglicósidos del biodiésel

crudo. Los esterilglicósidos son glicósidos que comprenden esteroides como aglicona. Tal y como ya se ha explicado inicialmente, los esteroides son compuestos hidroaromáticos policíclicos libres de nitrógeno y, en particular, derivados de gonano o de perhidro-1H-ciclopentano- $[\alpha]$ fenantreno. Algunos ejemplos de esterilglicósidos son  $\beta$ -glicósido de sitosterilo, estigmasterol o campesterol. Los esterilglicósidos están presentes preferentemente en forma de glucósido.

10

Los glicósidos y, en particular, los esterilglicósidos están presentes preferentemente en forma no acilada. Debido a los grupos hidroxilo polares del sacárido, los glicósidos y, en particular, los esterilglicósidos presentan una mala solubilidad en el biodiésel. Así, forman con mucha facilidad una precipitación difícilmente soluble en el biodiésel. Tal y como ya se ha explicado, el procedimiento según la invención es especialmente adecuado para la purificación de biodiésel que todavía presente pequeñas impurezas producidas por glicósidos y, en particular, esterilglicósidos. Éstos se encuentran presentes en forma de una precipitación muy fina.

15

Según una forma de realización del procedimiento, el biodiésel crudo comprende así al menos un glicósido y, en particular, un esterilglicósido, en forma de una precipitación de partículas finas, donde el tamaño medio de partículas de la precipitación ( $D_{50}$ ) es inferior a 200  $\mu\text{m}$  y preferentemente inferior a 150  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partículas de la precipitación se sitúa preferentemente en un margen de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  y de forma

20

25

30

especialmente preferente en un margen de entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de partículas se determina a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ), por ejemplo, mediante difracción láser.

5

El glicósido y, en particular, el esterilglicósido se precipita en forma de aglomerados cristalinos, donde los aglomerados muestran una estructura amorfa de cristalitas ligadas débilmente entre sí en forma de gel cuando se observan bajo el microscopio. Estos aglomerados no están formados generalmente por un glicósido puro, en particular, un esterilglicósido, sino que todavía contienen ésteres de ácidos grasos que se adsorben en la precipitación.

15

Para poder separar fácilmente el adsorbente del biodiésel purificado, se pone a disposición el adsorbente en forma de granulado según una forma de realización preferente. El polvo es especialmente adecuado cuando el adsorbente se mezcla en el biodiésel crudo y está presente en forma de suspensión. El granulado es especialmente adecuado cuando el adsorbente se pone a disposición en forma de columna o cartucho.

25 En general, el tamaño de partículas del polvo se ajusta de tal forma que el adsorbente se pueda separar sin dificultades del biodiésel purificado con un procedimiento adecuado como, por ejemplo, filtración, en un intervalo de tiempo adecuado. Si se utiliza un polvo  
30 que queda suspendido en el biodiésel crudo, el residuo de

cribado en seco del adsorbente en una criba con una  
abertura de malla de 63  $\mu\text{m}$  supera preferentemente un 25%  
en peso y se sitúa preferentemente en un margen de entre  
un 30 y un 50% en peso, mientras que el residuo de  
5 cribado en seco en una criba con una abertura de malla de  
25  $\mu\text{m}$  supera preferentemente un 80% en peso y se sitúa  
preferentemente en un margen de entre un 85 y un 98% en  
peso. Asimismo, el residuo de cribado en seco en una  
criba con una abertura de malla de 45  $\mu\text{m}$  supera  
10 preferentemente un 35% en peso y de forma especialmente  
preferente un 45% en peso.

Sin embargo, también son adecuados mayores tamaños de  
grano, especialmente para utilizar el adsorbente en forma  
15 de material de relleno de columna. Para ello, el  
adsorbente se emplea preferentemente en forma de  
granulado. En particular, para la producción de  
materiales de relleno de columna se utiliza  
preferentemente un granulado que presente un tamaño de  
20 grano superior a 0,1 mm. El granulado presenta  
preferentemente un tamaño de grano de entre 0,2 y 5 mm y  
de forma especialmente preferente entre 0,3 y 2 mm. El  
tamaño de grano se puede ajustar, por ejemplo, mediante  
cribado.

25

El granulado se puede producir según los procedimientos  
habituales, por ejemplo, aplicando al adsorbente  
finamente molido un agente de granulación como, por  
ejemplo, agua y granulándolo en un dispositivo de  
30 granulación convencional en un lecho fluidizado generado  
mecánicamente. No obstante, también se pueden emplear

otros procedimientos para producir el granulado. Así, con el adsorbente en forma de polvo se puede formar un granulado, por ejemplo, mediante compactación.

- 5 Según una forma de realización preferente, el granulado se puede poner a disposición secando al aire, triturando y cribando el adsorbente. El granulado producido con este procedimiento presenta la resistencia suficiente para que no se desintegre en un polvo fino durante el tratamiento
- 10 del biodiésel crudo. Con el fin de mejorar la estabilidad del granulado así producido, se puede someter el granulado a un tratamiento a alta temperatura. Para ello, el granulado se calienta preferiblemente durante al menos 30 minutos, preferentemente al menos 45 minutos y, de
- 15 forma especialmente preferente, entre 1 y 2 horas a una temperatura de preferiblemente al menos 500°C, preferentemente al menos 600°C y de forma especialmente preferente en un margen de entre 650°C y 800°C. Con el tratamiento térmico apenas cambian las propiedades del
- 20 granulado.

- Tal y como ya se ha explicado, el adsorbente se puede añadir directamente al biodiésel crudo, mezclándose preferentemente el biodiésel. La cantidad de adsorbente
- 25 se selecciona preferentemente en un margen de entre un 0,05 y un 5% en peso y de forma especialmente preferente entre un 0,1 y un 2% en peso. Los porcentajes se refieren al peso del biodiésel crudo.

Según una forma de realización preferente, el adsorbente se pone a disposición en un material de relleno de columna. El biodiésel crudo se puede conducir por dicho material. El material de relleno de columna se puede  
5 poner a disposición, por ejemplo, en forma de cartucho. En su aplicación práctica, el biodiésel crudo se puede conducir por el cartucho hasta agotar la capacidad de adsorción del adsorbente que éste contiene. El cartucho se puede sustituir fácilmente por otro nuevo. Entonces se  
10 puede recuperar, por ejemplo, el glicósido concentrado en el cartucho.

Si el adsorbente se pone a disposición en forma de un material de relleno de columna, está disponible  
15 preferentemente en forma de granos de mayor tamaño para evitar una caída de presión excesiva por encima del material de relleno de columna.

Así, el adsorbente se utiliza preferentemente en forma de  
20 un granulado que presenta un diámetro de partículas superior a 0,5 mm y, de forma especialmente preferente, un diámetro de partículas en un margen de entre 1 y 5 mm. Tal y como ya se ha explicado, este tipo de granulado se puede producir con mucha facilidad secando al aire y  
25 después triturando la fase de mezcla de esmectita y sílice inmediatamente después de su extracción de una mina o, dado el caso, después de un paso de purificación para separar al menos una parte de los minerales residuales. El granulado del tamaño de grano deseado se  
30 separa mediante cribado. Dado el caso, las partículas de

granulado así producidas se pueden someter a un tratamiento térmico para aumentar su estabilidad.

5 Con el fin de evitar una obstrucción de la columna, el biodiésel crudo se calienta preferentemente a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

10 El empleo del adsorbente en forma de una columna permite también regenerar la misma, por ejemplo, con disolventes, por lo que el material de relleno de columna se puede utilizar más de una vez. Los agentes regenerantes adecuados son, por ejemplo, mezclas de alcoholes y alcanos o hidrocarburos clorados. Dado el caso, la regeneración también se puede realizar con un gradiente,  
15 lavando primero el biodiésel con un disolvente relativamente no polar de la columna y transformándolo en un disolvente más polar, por ejemplo, un alcohol como metanol o etanol para eluir de la columna las impurezas unidas al adsorbente y, en particular, los  
20 esterilglicósidos.

La fase de mezcla de esmectita y gel de sílice utilizada en el procedimiento según la invención tiene preferentemente una reacción neutra y ligeramente  
25 alcalina. Una suspensión de un 10% en peso del adsorbente en agua presenta preferentemente un valor pH en un margen de entre 5,5 y 9,0, de forma especialmente preferente entre 5,9 y 8,7 y de forma particularmente preferente en un margen de entre 7,0 y 8,5. El valor pH se determina  
30 con la ayuda de un electrodo de pH según DIN ISO 7879.

A continuación se explica en detalle la invención con ejemplos.

Las propiedades físicas del adsorbente se han determinado  
5 con los siguientes procedimientos:

Superficie BET/volumen poroso según BJH y BET:

La superficie y el volumen poroso se han determinado con  
10 un porosímetro de nitrógeno totalmente automático de la empresa Micromeritics modelo ASAP 2010.

La muestra se enfría en alto vacío hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido. Después, se dosifica  
15 continuamente nitrógeno a las cámaras de muestras. Registrando la cantidad de gas adsorbida como función de la presión se establece una isoterma de adsorción a temperatura constante. En una compensación de presión se retira progresivamente el gas de análisis y se incorpora  
20 una isoterma de desorción.

Para determinar la superficie específica y la porosidad según la teoría BIT, los datos se evalúan conforme a la norma DIN 66131.

25

Asimismo, el volumen poroso se determina a partir de los datos medidos aplicando el método BJH (I.P. Barret, L.G. Joiner, P.P. Haienda, J.Am.Chem.Soc. 73, 1991, 373). En este procedimiento se tienen también en cuenta los

efectos de la condensación capilar. Los volúmenes porosos de determinados márgenes de volumen se determinan mediante la suma de los volúmenes porosos incrementales que se obtienen de la evaluación de las isotermas de adsorción según BJH. El volumen poroso total según el método BJH se refiere a poros con un diámetro de entre 1,7 y 300 nm.

Contenido de agua:

10

El contenido de agua de los productos a 105°C se determina utilizando el método DIN/ISO-787/2.

Análisis del silicato:

15

(a) Desintegración de la muestra

Este análisis se basa en la desintegración total de la arcilla bruta o del producto correspondiente. Después de la disolución de las sustancias sólidas, se analizan y cuantifican los componentes individuales con métodos de análisis específicos convencionales como, por ejemplo, ICB.

25 Para la desintegración de la muestra se muelen finamente aprox. 10 g de la muestra objeto de análisis y se secan en el armario de secado a 105 °C durante 2 - 3 horas hasta alcanzar un peso constante. Se colocan aprox. 1,4 g de la muestra seca en un crisol de platino y se determina

la masa de la muestra hasta una precisión de 0,001 g. Después, se mezcla la muestra en el crisol de platino con una cantidad de peso entre 4 y 6 veces superior de una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio  
5 (1 : 1). La mezcla se coloca en un horno Simon-Müller con el crisol de platino y se funde durante 2 - 3 horas a 800 - 850°C. El crisol de platino con la masa fundida se retira del horno con unas pinzas de platino y se deja reposar para que se enfríe. La masa fundida enfriada se  
10 enjuaga en una cacerola con un poco de agua destilada y se mezcla cuidadosamente con ácido clorhídrico concentrado. Una vez finalizada la formación de gas, se evapora la solución hasta sequedad. El residuo se vuelve a colocar en 20 ml de ácido clorhídrico concentrado y a  
15 evaporar hasta sequedad. Se repite una vez más la evaporación con ácido clorhídrico. El residuo se humedece con aprox. 5 - 10 ml de ácido clorhídrico (12%), se mezcla con aprox. 100 ml de agua destilada y se calienta. El SiO<sub>2</sub> insoluble se filtra, el residuo se lava tres  
20 veces con ácido clorhídrico caliente (12%) y después con agua caliente (destilada) hasta que el agua filtrada esté libre de cloruros.

(b) Determinación de silicato

25

El SiO<sub>2</sub> se incinera con el filtro y se pesa.

(c) Determinación de aluminio, hierro, calcio y magnesio

El filtrado acumulado durante la determinación de silicato se traslada a un matraz aforado de 500 ml y se completa con agua destilada hasta la marca de calibración. A partir de esta solución se realiza la  
5 determinación de aluminio, hierro, calcio y magnesio mediante FAAS.

(d) Determinación de potasio, sodio y litio

10 Se colocan 500 mg de la muestra seca en una cápsula de platino con precisión de 0,1 mg. Después, se humedece la muestra con aprox. 1 - 2 ml de agua destilada y se añaden 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, se evapora tres veces con aprox. 10 - 20 ml de HF  
15 concentrado hasta sequedad en un baño de arena. Por último, se humedece con  $H_2SO_4$  y se evapora en la placa del horno hasta sequedad. Después de calcinar brevemente la cápsula de platino se añaden aprox. 40 ml de agua destilada y 5 ml de ácido clorhídrico (18%) y se lleva a  
20 ebullición la mezcla. La solución obtenida se traslada a un matraz aforado de 250 ml y se completa con agua destilada hasta la marca de calibración. A partir de esta solución se determina el contenido de sodio, potasio y litio mediante EAS.

25

Pérdida por calcinación:

En un crisol de porcelana pesado y calcinado con tapa se coloca aprox. 1 g de muestra seca con precisión de 0,1 mg

y se calcina durante 2 h a 1000°C en el horno de mufla. Después, se enfría el crisol en el desecador y se pesa.

Capacidad de intercambio iónico:

5

Para determinar la capacidad de intercambio catiónico, el material de arcilla objeto de análisis se seca a 105°C durante un periodo de 2 horas. Después, se hace reaccionar el material de arcilla seco con un exceso de solución acuosa de 2N NH<sub>4</sub>Cl por reflujo durante 1 hora. Al cabo de un tiempo de reposo de 16 horas a temperatura ambiente, se filtra y se procede a lavar, secar y moler la torta de filtración y a calcular el contenido de NH<sub>4</sub> en el material de arcilla mediante la determinación de nitrógeno (analizador CHN "Vario EL III" de la empresa Elementar de Hanau) según las indicaciones del fabricante. El porcentaje y el tipo de iones metálicos intercambiados se determinan en el filtrado mediante una espectroscopia ICP.

20

Determinación del volumen de sedimento:

Se llena una probeta graduada de 100 ml con 100 ml de agua destilada. Después, se aplican 2 g de la sustancia objeto de medición lentamente y en porciones, aprox. entre 0,1 y 0,2 g en cada caso, sobre la superficie del agua con una espátula. Una vez se hunde la porción añadida, se añade la siguiente porción. Después de añadir los 2 g de sustancia y de que éstos desciendan hasta el fondo de la probeta graduada, se deja reposar ésta

30

durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, se lee la magnitud del volumen de sedimento en ml/2 g en la graduación de la probeta. Para determinar el volumen de sedimento después de 3 días de almacenamiento en agua, 5 la muestra se sella con Parafilm® y se deja reposar durante 3 días a temperatura ambiente sin sacudidas. Después, se lee el volumen de sedimento en la graduación de la probeta.

10 Determinación del contenido de montmorillonita mediante la adsorción de azul de metileno

El valor de azul de metileno es una medida de la superficie interior de los materiales de arcilla.

15

a) Producción de una solución de difosfato de tetrasodio

Se colocan 5,41 g de difosfato de tetrasodio en un matraz aforado de 1000 ml con precisión de 0,001 g y se rellenan 20 con agua destilada hasta la marca de calibración con agitación.

b) Producción de una solución de azul de metileno al 0,5%

25 En un vaso de precipitados de 2000 ml se disuelven 125 g de azul de metileno en aprox. 1500 ml de agua destilada. La solución se decanta y se rellena hasta 25 l con agua destilada.

0,5 g de bentonita de prueba húmeda con una superficie interior conocida se colocan en un matraz Erlenmeyer con precisión de 0,001 g. Se añaden 50 ml de solución de difosfato de tetrasodio y se calienta la mezcla a ebullición durante 5 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente se añaden 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,5 molar y entre un 80 y un 95% del consumo final esperado de solución de azul de metileno. Con una varilla de vidrio se recoge una gota de la suspensión y se coloca sobre un papel de filtro. Se forma una mancha azul-negra con un círculo incoloro. Ahora se añade más solución de azul de metileno en porciones de 1 ml y se repite la prueba de dilución única. La adición se realiza hasta que el círculo adquiere una ligera coloración azul clara, es decir, hasta que la bentonita de prueba ya no absorbe la cantidad de azul de metileno añadida.

c) Comprobación de materiales de arcilla

El material de arcilla se comprueba de la misma manera que la bentonita de prueba. La superficie interior del material de arcilla se calcula a partir de la cantidad consumida de solución de azul de metileno.

381 mg de azul de metileno/g de arcilla equivalen según este procedimiento a un contenido del 100% de montmorillonita.

Determinación del residuo de cribado en seco

Aprox. 50 g del material de arcilla secado al aire objeto de análisis se colocan en una criba con la abertura de malla correspondiente. La criba se conecta a un aspirador que, a través de una ranura de aspiración giratoria situada bajo el fondo de la criba, succiona todas las partículas que sean más finas que la criba. Se cubre la criba con una tapa de plástico y se enciende el aspirador. Al cabo de 5 minutos se apaga el aspirador y se calcula la cantidad de partículas más gruesas que quedan en la criba mediante pesaje diferencial.

Determinación del residuo de cribado en húmedo

15

En primer lugar, se produce una suspensión al 5% mezclando en agua la cantidad correspondiente del material de arcilla objeto de análisis a aprox. 930 rpm durante aprox. 5 minutos. Se mezcla la suspensión durante otros 15 minutos a aprox. 1865 rpm y se vierte por una criba con la abertura de malla deseada. Se lava el residuo con agua corriente hasta que el agua de lavado salga clara. Se coloca la criba con el residuo en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para retirar las partículas finas restantes. Se lava brevemente el residuo que queda con agua corriente y, dado el caso, se repite el tratamiento de ultrasonidos hasta que no pase ninguna sustancia fina más al agua durante dicho tratamiento. Se seca la criba hasta alcanzar un peso constante. Para

realizar el pesaje, se traslada el residuo que queda en la criba a una cápsula de porcelana ya pesada.

Determinación de la densidad aparente

5

Se pesa una probeta graduada cortada por la marca de 1000 ml. A continuación, se coloca en la probeta la muestra objeto de análisis a través de un embudo de polvo a la vez que se forma un cono de descarga por encima de la terminación de la probeta. Se quita el cono con la ayuda de una regla que se conduce por la abertura de la probeta y se vuelve a pesar la probeta llena. La diferencia equivale a la densidad aparente.

15 Difractometría de rayos X

Se muelen a mano entre 1 y 2 g de la muestra en un mortero de ágata y se criban por una criba con una abertura de malla de 20  $\mu\text{m}$ . Dado el caso, se repite el proceso de molido hasta que toda la muestra pasa por la criba. Para las mediciones se ha utilizado un difractómetro de rayos X Siemens D5000. Se han utilizado las siguientes condiciones de medición:

25

Portamuestras	Plástico, "carga superior", $\varnothing = 25 \text{ mm}$
Espesor de la capa de polvo	1 mm
Fuente de rayos X	Cu $K\alpha$ : 40 kV/40 mA
Ángulo de difracción	2 - 80° (2 $\theta$ )
Tiempo de medición	3 segundos por paso
Ranura	Ranuras de divergencia primarias y secundarias con 1 mm de anchura

La evaluación cualitativa de los difractogramas, es decir, la asignación de las fases minerales se ha realizado con la ayuda del programa comercial "EVA" de Bruker AXS GmbH, Karlsruhe según la publicación de Brindley y Brown (1980): "Crystal Structures of clay minerals and their X-ray identification"; Mineralogical Society n° 5, 495.

10

La evaluación cuantitativa se ha realizado según el procedimiento de Rietveld utilizando el programa informático AutoQuan de Seifert GE Inspection Technologies GmbH, Ahrensburgo, DE. Para determinar el porcentaje de la fase amorfa se ha utilizado cincita como estándar interno. Para la corrección de fondo se ha

utilizado un polinomio de cuarto grado en un margen angular de entre 4 y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

5 Difractometría de rayos X para determinar el contenido de minerales residuales de la muestra de referencia (bentonita de calcio)

Las radiografías de esta muestra se han elaborado en un difractómetro de polvo de alta resolución de la empresa  
10 Phillips (X'-Pert-MPD(PW 3040)) equipado con un ánodo de Cu. El contenido de minerales residuales del silicato laminar (por ejemplo, bentonita) se ha determinado comparándolo con mediciones de una serie de  
15 concentraciones con silicato laminar libre de minerales residuales enriquecido con el mineral residual correspondiente. Para los minerales se han empleado los llamados estándares NIST (del National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, MD 20899-2300). Para cada mineral se ha  
20 determinado la intensidad (magnitud) del reflejo más intenso como función del contenido del respectivo mineral residual en el material de referencia. A partir de estos datos se puede calcular el contenido del mineral residual correspondiente una vez determinada la magnitud del mismo  
25 reflejo en la muestra desconocida. Este procedimiento se debe considerar semicuantitativo.

Determinación de los esterilglicósidos con HPLC:

Para determinar los esterilglicósidos, se ha empleado un método GC-MS desarrollado por la empresa ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Trentiner Ring 30, 86356 Neusäß. Para ello, se ha procedido de la siguiente manera:

1. Enriquecimiento de los esterilglucósidos

10

Para enriquecer los esterilglicósidos, se ha filtrado una determinada cantidad del biodiésel crudo objeto de análisis por un filtro de fibra de vidrio de 1,6  $\mu\text{m}$  según IP 387/97 Filter Blocking Tendency (prueba FBT). Para una prueba completa se necesitan aprox. 300 mL de biodiésel.

A continuación, se ha extraído primero el filtro con 4 mL de hexano y se han retirado después del filtro los esterilglicósidos con 1 mL de piridina. Se han añadido a la muestra 100  $\mu\text{L}$  de MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) como reactivo de sililación y 50  $\mu\text{L}$  de solución de tricaprina (71,3 mg de tricaprina hasta 10 mL de piridina). La mezcla se ha dejado reposar durante 20 min. a 60 °C y, a continuación, se han añadido 7 mL de hexano. La mezcla se ha filtrado por un filtro de jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$ . Para las mediciones se ha inyectado 1  $\mu\text{L}$  de solución en el sistema GC/MS, respectivamente.

## 2. Estándares de calibración

La cuantificación de los esterilglucósidos se ha realizado comparándolos con una curva de calibración.

5

Para ello, se ha producido una solución madre de una mezcla de esterilglucósidos puros en piridina, cuya concentración se ha establecido en un margen de aprox. 50 mg/10 mL. Se han medido determinados volúmenes de la solución madre y se han mezclado con 100 µL de MSTFA y 50 µL de solución de tricaprina. La mezcla se ha dejado reposar durante 20 minutos a 60°C y, después de añadir 8 mL de hexano, se ha filtrado por un filtro de jeringa de 0,45 µm. Para las mediciones se ha inyectado 1 µL de solución en el sistema GC/MS, respectivamente. A partir de las intensidades de las señales MS se ha creado una curva de calibración en función de la cantidad de muestra inyectada.

## 20 3. Medición en el sistema GC/MS

### 3.1 Condiciones GC

Precolumna: Zebron Guard Column; 10 m; 0,32 mm ID  
25 Columna: Zebron-5HT Inferno; 15 m; 0,32 mm ID;  
0,25 µm  
Inyección: En columna  
Gas portador: Helio

## ES 2 411 956 T3

Caudal: 1,5 mL/min  
Horno: 60 °C durante 1 min., con 15 °C/min.  
a 375°C, mantener la  
temperatura durante 3 min.

5

### 3.2 Condiciones MS

Segmento 1: 0-2 min. hexano, corte  
Segmento 2: 2 - 25 min. EI (auto), 40 - 650  
10 m/z  
Tiempo de escaneado: 0,50 escaneos/s  
Compensación  
de multiplicador: 0 V  
Corriente de  
15 emisión: 40 pA  
Umbral de conteo: 1 conteos  
TIC deseado: 10000 conteos  
Tiempo de ionización  
de preescaneado: 100 µs  
20 Tiempo de  
ionización máx.: 5000 µs  
Masa de fondo: 50 m/z  
Valor de RF Dump: 650 m/z

4. Evaluación

La cantidad de esterilglucósidos contenida en las muestras se ha calculado comparando la intensidad de las  
5 señales MS con la curva de calibración.

Purificación de biodiésel

Material de partida

10

Adsorbentes utilizados:

Para los ensayos se han utilizado los adsorbentes indicados en la Tabla 3. Además de los adsorbentes 1 a 3  
15 empleados según la invención, se han utilizado como referencia una bentonita de calcio comercial (Calcigel®, Süd-Chemie AG, Múnich, DE), así como un silicato de magnesio sintético comercial (Magnesol®, The Dallas Corp., Dallas, US).

20

En la Tabla 3 se resumen los datos físicos de los adsorbentes 1 a 3 empleados según la invención y de la bentonita de calcio comercial.

25

Tabla 3: Propiedades físicas de los adsorbentes

Adsorbente	1	2	3	Bentonita de Ca
Residuo de cribado en seco en 45 $\mu\text{m}$ (%)	49	55	5.2	n.d.
Residuo de cribado en seco en 63 $\mu\text{m}$ (%)	35	40	38	máx. 20
Densidad aparente (g/l)	292	468	--	750
Adsorción de azul de metileno (mg/g muestra)	106	152	179	247
Contenido de agua (%)	8	13	12	9 $\pm$ 4
pH (10% en peso en agua)	7.6	9	8.1	
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g)	52	44	53.3	59
Superficie BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	208.4	238	248	65
Volumen poroso acumulativo (BJH) para diámetro de poro 1,7 - 300 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.825	0.623	0.777	0,103
Diámetro de poro medio (BJH) (nm)	16.4	10.0	55	9,6
Volumen de sedimento o hinchamiento (ml/2 g)	5.5	3	4	6

En la Tabla 4 se indica la composición de los adsorbentes 1 a 3 utilizados según la invención y de la bentonita de calcio empleada como referencia.

Tabla 4: Composición de los adsorbentes

Adsorbente	1	2	3	Bentonita de calcio
SiO <sub>2</sub>	70.6	69.4	69.4	57,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	3.4	3.4	4,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8	9.9	9.9	18,3
MgO	4.1	3.1	3.1	3,4
CaO	1.4	2.5	2.5	3,1
K <sub>2</sub> O	1.5	1.3	1.3	1,8
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.94	0.94	0,7
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.38	0.38	--
SO <sub>3</sub>	--	--	--	--
GV (1000 °C)	7.9	8.1	8.1	8,9

Además, se ha analizado con más detalle la composición mineral de los adsorbentes 1 y 2 utilizados según la invención mediante una difracción de rayos X. La evaluación se ha realizado tal y como se ha descrito anteriormente. En las Tablas 5a y 5b se resume la composición mineral de los adsorbentes 1 y 2 y de la bentonita de calcio empleada como referencia.

Tabla 5a: Composición mineral de los adsorbentes,  
determinada mediante la evaluación de  
difractogramas de rayos X utilizando el análisis de  
Rietveld

Fase mineral	Adsorbente 1	Adsorbente 2
Esmectita (% en peso)	40	40
Illita / moscovita (% en peso)	Trazas	n.d.
Caolinita (% en peso)	n.d.	1
Sepiolita (% en peso)	11	n.d.
Cuarzo (% en peso)	Trazas	1
Ortoclasa (% en peso)	12	8
Plagioclasa (varios) (% en peso)	3	11
Calcita (% en peso)	Trazas	1
Material amorfo (% en peso)	34	38

En la siguiente Tabla 5b se indican los contenidos de minerales residuales de la bentonita de calcio utilizada como material de referencia, determinados por mediciones de rayos X (véase la descripción del método):

5

Tabla 5b: Composición mineral de la bentonita de calcio (Calcigel®) utilizada como referencia

Fase mineral	Bentonita de calcio
Caolinita (% en peso)	1 - 2
Cuarzo (% en peso)	6 - 9
Feldespato (% en peso)	1 - 4
Mica (% en peso)	1 - 6
Otros minerales (% en peso)	5 - 10

- 10 Los adsorbentes 1 y 2 contienen esmectita y una fase amorfa como componentes esenciales. Además, los minerales de arcilla utilizados como adsorbentes contienen todavía porcentajes de minerales residuales. Así, el adsorbente 1 contiene todavía porcentajes de sepiolita y ortoclasa,
- 15 así como porcentajes inferiores de plagioclasa. El adsorbente 2 contiene plagioclasa y sepiolita como minerales residuales esenciales y cantidades más pequeñas de caolinita, cuarzo y calcita. Ambos adsorbentes contienen más de un 30% de fase amorfa. El adsorbente 2
- 20 contiene la fase amorfa en prácticamente la misma cantidad que la arcilla esmectítica (proporción 100:95). En el adsorbente 1, la proporción entre arcilla esmectítica y material amorfo es de 100:85. Así, los

minerales de arcilla empleados en el procedimiento según la invención presentan una estructura totalmente diferente a las arcillas esmectíticas que se han venido empleando hasta ahora, por ejemplo, para decolorar aceites. El alto porcentaje de material amorfo se forma con gel de sílice natural amorfo. Esto se deriva de la sinopsis del análisis del silicato, que muestra un alto contenido de  $\text{SiO}_2$  para los dos adsorbentes 1 y 2. Generalmente sólo se encuentran altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  en muestras de bentonita y esmectita cuando estos minerales contienen grandes cantidades de minerales residuales como cuarzo, cristobalita o tridimita.

#### Producción de granulados

15

Las arcillas brutas correspondientes a los adsorbentes 1 y 2 se han secado al aire con un contenido de agua de entre un 50 y un 60% en peso hasta alcanzar un contenido de agua de entre un 6 y un 8% en peso. Las arcillas brutas secas se han triturado en una trituradora de mandíbula y después se han separado mediante cribado los granulados con un margen de tamaño de entre 0,2 y 1,2 o entre 0,2 y 1,0 mm. En la Tabla 6 se resumen las propiedades de los granulados así obtenidos.

25

Tabla 6: Propiedades de los adsorbentes en forma de granulado

	Adsorbente 1 en forma de granulado	Adsorbente 2 en forma de granulado
Contenido de agua (%)	8,5	6
Valor pH (2% en peso en agua)	8	8
Densidad aparente (g/l)	340	630
Distribución de tamaño de partículas	5% máx. > 1,2 mm 5% máx. < 0,2 mm	5% máx. > 1 mm 5% máx. < 0,2 mm

- 5 Los adsorbentes se han secado en un armario de secado hasta alcanzar un contenido de agua < 8% en peso antes de realizar los ejemplos.

Biodiésel crudo

10

Biodiésel de aceite de palma

- 15 Para los análisis que se describen a continuación se ha empleado un biodiésel (éster metílico) producido con aceite de palma. En la muestra inicial se ha podido constatar un contenido de esterilglicósidos de 11 ppm

mediante GC/MS. Los esterilglicósidos son visibles a temperatura ambiente en forma de enturbiamientos provocados por pequeños cristales y flóculos. Estos enturbiamientos desaparecen cuando la muestra se calienta a 80°C. Una vez enfriada, los enturbiamientos vuelven a aparecer, es decir, el proceso es reversible. La experiencia indica que esto sólo es válido cuando el biodiésel tiene un bajo contenido de agua. Este biodiésel crudo se ha empleado en los siguientes ejemplos sin ningún otro pretratamiento.

#### Biodiésel de aceite de soja

Para ofrecer más ejemplos, se ha utilizado un biodiésel (éster metílico) producido con aceite de soja. El biodiésel crudo presentaba un contenido de esterilglicósidos de 28 ppm.

#### Realización de la purificación

Se ha añadido mediante mezcla un 1% en peso de adsorbente, respectivamente, a aprox. entre 500 y 800 g del biodiésel crudo. Se ha mezclado la muestra a temperatura ambiente durante 20 minutos y se ha separado el adsorbente mediante filtración con un filtro de papel. El filtrado se ha utilizado directamente para la cuantificación de los esterilglicósidos.

Ejemplo 1: Purificación del biodiésel producido con  
aceite de palma mediante suspensión de un adsorbente en  
el biodiésel

5 El biodiésel crudo producido con aceite de palma se ha purificado con los adsorbentes caracterizados en la Tabla 3 de la manera indicada anteriormente. En la Tabla 7 se resumen las cantidades de esterilglicósidos calculadas para las muestras.

10

Tabla 7: Contenidos de esterilglicósidos en muestras de  
biodiésel producidas con aceites de palma que se han  
purificado con diferentes adsorbentes

Adsorbente	Contenido de esterilglicósidos (mg/kg)
Biodiésel crudo	10
Adsorbente 1	n.d.
Bentonita de calcio	8
Magnesol	n.d.
n.d.: no determinable; por debajo del límite de detección del método	

15

Con el adsorbente 1 utilizado según la invención se logra una eficacia de purificación comparable a la alcanzada con el silicato de magnesio sintético comercial  
20 Magnesol®. Sin embargo, la eficacia de purificación del adsorbente 1 es mejor que la de la bentonita de calcio. Esto indica que, debido a su alta porosidad, el adsorbente 1 utilizado según la invención presenta una

mejor capacidad de adsorción que una bentonita habitual, aunque cabe suponer que, también en el adsorbente 1, las superficies de las estructuras de bentonita son responsables de la adsorción de los esterilglicósidos.

5

Ejemplo 2: Purificación del biodiésel producido con aceite de soja

De forma análoga al ejemplo 1, el adsorbente respectivo ha quedado suspendido en el biodiésel crudo. Como adsorbentes se han utilizado los adsorbentes 1 y 2 caracterizados en la Tabla 3 y los adsorbentes 1 y 2 en forma de granulado de la Tabla 6. En la Tabla 8 se resumen los contenidos de esterilglicósidos calculados después de la purificación.

15

Tabla 8: Contenidos de esterilglicósidos en el biodiésel (aceite de soja) después de la purificación con diferentes adsorbentes

20

	Contenido de esterilglicósidos (ppm)
Biodiésel crudo, medición 1	48
Biodiésel crudo, medición 2	51
Bentonita de calcio (Calcigel®)	42
Silicato de magnesio (Magnesol®)	< 10
Adsorbente 1; polvo	< 10
Adsorbente 2; polvo	< 10
Adsorbente 1; granulado	< 10
Adsorbente 2; granulado	< 10

Con el adsorbente 1 y 2 tanto en forma de polvo como en forma de granulado se puede reducir el contenido de esterilglicósidos a menos de 10 ppm con el procedimiento  
5 según la invención.

Tal y como indican los datos, con un 1% de los adsorbentes utilizados según la invención es posible reducir el contenido de esterilglicósidos del biodiésel  
10 de 50 ppm (valor medio de las mediciones en el biodiésel no tratado) a menos de 10 ppm (límite de detección del método). Los materiales según la invención son al menos equivalentes al material comercial Magnesol® para la purificación de biodiésel. Sorprende que los granulados  
15 triturados tengan una eficacia similar al polvo. En cambio, las bentonitas habituales como la bentonita de calcio utilizada como referencia resultan menos eficaces aunque, según la documentación especializada, las superficies de bentonita presentan una gran afinidad con  
20 compuestos con grupos hidroxilo y, en particular, alcoholes. Así, el hinchamiento de bentonitas con glicerina se utiliza para demostrar su presencia por medio de mediciones de rayos X. En este caso, las capas se hinchan por intercalación de la glicerina. La mejor  
25 eficacia de los materiales según la invención respecto a las bentonitas estándar se explica debido a una porosidad mucho mayor y a una mejor accesibilidad a las superficies de silicato laminar para la adsorción.

30 Ejemplo 3: Purificación de un biodiésel producido con aceite de palma mediante un adsorbente en forma de granulado como material de relleno de columna

## a) Granulado secado al aire

Se han colocado 50 g del adsorbente 1 en forma de  
5 granulado descrito en la Tabla 6 en una columna de vidrio  
dotada de una frita de vidrio y un grifo de teflón, la  
cual presentaba un diámetro interior de 3 cm. Se han  
añadido a la columna en porciones 5 l de un biodiésel  
crudo (éster metílico) producido con aceite de palma que  
10 presentaba un contenido de esterilglicósidos de 50 ppm.  
El biodiésel crudo se ha temperado en un baño de agua a  
aprox. 60°C y se ha añadido en porciones sobre el  
material de relleno de columna para completar la cantidad  
que fluye de biodiésel y obtener una corriente  
15 prácticamente homogénea a través del material de relleno.  
El caudal de la columna se ha ajustado a aprox. 50 ml/min  
a través del grifo de teflón. El biodiésel purificado se  
ha recogido en un vaso de precipitados dotado de una  
graduación. Después de haber añadido aprox. 2 l de  
20 biodiésel crudo a la columna, se han recogido 50 ml del  
biodiésel purificado y se ha determinado con HPLC el  
contenido de esterilglicósidos en la muestra tal y como  
se ha descrito anteriormente. Asimismo, se ha determinado  
un contenido restante de esterilglicósidos de 8 ppm.  
25

Después de pasar aprox. 4,8 l de biodiésel crudo se ha  
vuelto a recoger una muestra de 50 ml y se ha analizado  
su contenido de esterilglicósidos. Se ha determinado un  
contenido de esterilglicósidos de aprox. 50 ppm. La  
30 capacidad de la columna se ha considerado así agotada.

## b) Granulado tratado térmicamente

Se han calentado aprox. 300 g del granulado 1 descrito en la Tabla 6 en un horno a 600°C durante una hora. Una vez  
5 enfriado al aire, se ha obtenido un granulado tratado térmicamente que, al aplastarlo, ha presentado una resistencia muy superior a la del granulado tratado al aire. De forma análoga a lo descrito en el granulado  
10 secado al aire, se ha producido un material de relleno de columna y se ha conducido el biodiésel crudo por encima de la columna.

Después de haber añadido aprox. 2 l de biodiésel a la columna se ha tomado una muestra. Se ha determinado un  
15 contenido de esterilglicósidos en la muestra de 18 ppm. Así, con el tratamiento a alta temperatura se reduce ligeramente la actividad del adsorbente.

## c) Regeneración de la columna

20

Se ha añadido una mezcla de cloroformo y metanol (2 : 1 v/v) a la columna agotada obtenida tal y como se ha descrito en (a) y se han eluido 800 ml. Después se ha  
25 vuelto a llenar la columna con 3 l de biodiésel crudo tal y como se ha descrito en (a). Una vez llenada la columna con 2,5 l de biodiésel crudo se ha recogido una muestra de 50 ml. El análisis HPLC ha constatado un contenido de esterilglicósidos de 11 ppm.

30

**Reivindicaciones**

1. Procedimiento de purificación de biodiésel donde

- 5           - se pone a disposición un biodiésel crudo que contiene al menos un glicósido en una cantidad inferior a 500 ppmw;
- se convierte el biodiésel crudo con un adsorbente que contiene al menos una fase de mezcla de
- 10        esmeclita y gel de sílice, donde la fase de mezcla de esmeclita y gel de sílice presenta al menos los siguientes parámetros físicos:
- una superficie específica de más de 120 m<sup>2</sup>/g
- 15        - un volumen poroso total de más de 0,35 ml/g;
- un contenido de silicio, expresado en SiO<sub>2</sub>, de al menos un 60% en peso y
- se separa el biodiésel purificado del adsorbente.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el biodiésel crudo presenta un contenido de glicósidos de más de 10 ppm.

25   3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el glicósido es un esterilglicósido.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde el adsorbente se pone a disposición en

30   forma de granulado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el granulado presenta un tamaño de grano superior a 0,5 mm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, donde el granulado se obtiene secando al aire, triturando y cribando el adsorbente.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde el adsorbente se pone a disposición en forma de material de relleno de columna.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice presenta un contenido de aluminio, expresado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , inferior a un 15% en peso.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice presenta un porcentaje de una fase amorfa, determinado mediante un análisis de difracción de rayos X cuantitativo, de al menos un 10%.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la fase de mezcla de esmectita y gel de sílice presenta una capacidad de intercambio catiónico de más de 40 meq/100 g.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores donde, después de separar el biodiésel purificado del adsorbente, se separa el glicósido del adsorbente.