

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 564**

51 Int. Cl.:

**C10G 17/02** (2006.01)

**C11B 3/00** (2006.01)

**C11B 3/04** (2006.01)

**C11B 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011 PCT/EP2011/073960**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085273**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11811027 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2655560**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos con ácido metanosulfónico**

30 Prioridad:

**23.12.2010 DE 102010055969**

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

**22.09.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**RUF, FRIEDRICH;  
SOHLING, ULRICH y  
STEGE, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 633 564 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos con ácido metanosulfónico

La presente invención se refiere un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprenden al menos un éster de ácido graso, con ácido metanosulfónico en forma pura, en forma de su solución acuosa o como composición líquida.

Con desfangado o desgomado de aceite vegetal se designan los procedimientos para retirar los compuestos que contienen fósforo del aceite vegetal. Si el aceite vegetal se emplea como producto alimenticio, entonces es conveniente disminuir el contenido de fósforo puesto que de esta manera se mejora la durabilidad. En los últimos años, en creciente medida, también se emplea aceite vegetal como materia prima para la industria química y para la fabricación de biodiesel. Esta tendencia está asociada con reservas de petróleo y de gas natural que están llegando a su fin. Para el empleo del aceite vegetal para la fabricación de biodiesel o materias primas químicas, con frecuencia se requieren especificaciones aún más rigurosas con respecto a los contenidos finales de fósforo, calcio y magnesio. A manera de ejemplo, la norma europea restringe el contenido de fósforo en biodiesel a 4 ppm, y es de suponer que este valor seguirá disminuyendo en el futuro hasta 1 ppm o incluso menos. El contenido de calcio y de magnesio en biodiesel está restringido por la norma europea a 5 ppm. De manera análoga a los aceites vegetales, también pueden regenerarse aceites y grasas animales mediante un desfangado.

Procedimientos para la purificación de aceites vegetales se distinguen en este caso de los procedimientos de purificación para aceites minerales crudos en el sentido que en caso de aceites vegetales crudos también tienen que retirarse principalmente fosfolípidos, y en los procedimientos de purificación de aceites minerales crudos es importante de manera primaria el retiro de compuestos de azufre y de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Aquí también pueden emplearse esencialmente temperaturas más altas. Por lo tanto, los requisitos para el procedimiento son particularmente altos en el caso de aceites vegetales crudos. Un procedimiento para la purificación de aceites minerales crudos se describe a manera de ejemplo en la publicación US 2006/0272983, en la cual el aceite mineral crudo tiene que disolverse en un disolvente (nafta, bencina cruda) antes del tratamiento con un adsorbente.

La publicación WO2004052498 describe la purificación de aceites, principalmente de aceites alimenticios por medio de arcillas activadas con ácido. Se menciona MSA (ácido metanosulfónico) como posible ácido.

En un procedimiento del estado de la técnica para la fabricación de biocombustibles, el aceite vegetal se hidrogena con hidrógeno, con ayuda de un catalizador heterogéneo para obtener parafina. Un procedimiento de este tipo representa, por ejemplo, el llamado procedimiento Nex BTL de la compañía Neste en Finlandia. Puesto que los compuestos que contienen fósforo pueden envenenar los catalizadores heterogéneos, para este procedimiento tiene que establecerse un contenido de fósforo particularmente bajo en las grasas y aceites empleados. También pueden emplearse grasas y aceites animales, por ejemplo de los residuos de las carnicerías, en calidad de materias primas para la fabricación de biodiesel. Por consiguiente, en este caso también el contenido de fósforo tiene que disminuirse tanto como sea posible al nivel de la grasa o del aceite. Para este propósito se emplean procedimientos análogos como en el caso de los aceites vegetales. Sin embargo, el fósforo aquí se presenta no solamente en forma de fosfolípidos, sino también de productos de descomposición de proteínas fosfatadas. Estas contienen, por ejemplo, semifosfato.

Además de los ejemplos citados existe una gran cantidad de otros procedimientos en los cuales se emplea aceite vegetal o aceite o grasa de origen animal en materias primas químicas y debido a la especificación final o al empleo de catalizadores heterogéneos requieren un contenido de fósforo particularmente bajo en el aceite vegetal, la grasa o el aceite de origen animal. A manera de ejemplo, los mismos aceites vegetales pueden emplearse como combustibles. Para este empleo también se han establecido valores límite que están reticulados en Europa en la norma DIN V 51605. Por lo tanto, para esta aplicación, dependiendo del aceite usado, también se requiere una reducción del contenido de fósforo.

Finalmente, en muchos casos también se usan mezclas de diferentes aceites y grasas para la fabricación de biodiesel, en cuyo caso con mucha frecuencia para esta aplicación también se emplean grasas residuales.

Puesto que los compuestos de calcio y de magnesio en el biodiesel pueden conducir a un taponamiento de las boquillas inyectoras en el motor, estos compuestos también deben retirarse del biodiesel tanto como sea posible. Para este propósito es conveniente efectuar el retiro de iones metálicos ya en la etapa de aceite, en cuanto sea posible conjuntamente con el paso de desgomado.

Una gran parte de los compuestos que contienen fósforo en los aceites vegetales son fosfolípidos, es decir compuestos anfífilos de lípidos con fósforo. Entre los fosfolípidos se encuentran fosfolípidos hidratables que pueden retirarse con agua de manera relativamente sencilla mediante un desfangado previo. Estos se envuelven por moléculas de agua y por lo tanto se vuelven insolubles en grasa y se precipitan como mucina, la cual puede separarse mediante filtración o centrifugación, por ejemplo. Otra parte de los fosfolípidos no es hidratable o es

hidratable solamente con dificultad. Estas moléculas con frecuencia forman compuestos con iones de calcio o magnesio y gracias a este compuesto se vuelven incapaces de hidratarse o pueden hidratarse muy difícilmente. Si se retiran los iones de calcio y magnesio de estos compuestos, entonces estos fosfolípidos vuelven hacer hidrables y pueden retirarse con agua de manera sencilla. Por esto, el desgomado y el retiro de iones divalentes transcurren con frecuencia en paralelo y los medios de extracción tales como ácidos que pueden retirarse en gran medida del aceite como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , también reducen en gran medida casi siempre al mismo tiempo el contenido de P en el aceite.

De acuerdo con el estado de la técnica se conocen ya una gran cantidad de procedimientos con los cuales se retiran iones metálicos y fosfolípidos del aceite que va a purificarse mediante extracción con soluciones acuosas de ácidos y formadores de complejos. Hvolby [Hvolby A., JAOCS 48:503 (1971)] trató aceite de soja desfangado con una gran cantidad de solución de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) con el fin de retirar calcio y fosfolípidos del aceite y para simplificar un desfangado (8 partes de solución de EDTA al 10 % por 1 parte de aceites). Igualmente trató aceite de soja crudo con la misma proporción de volumen con una solución saturada de pirofosfato de sodio y obtuvo el retiro en un 90% de los fosfolípidos no hidratables.

En la publicación DE 10257215 B4 se presenta un procedimiento de cómo puede mejorarse la capacidad de almacenamiento de biodiesel. Para esto, en un paso intermedio, se mezcla la fase de éster crudo, entre otros, con una mezcla de un ácido y un formador de complejos como, por ejemplo, EDTA, y a 50 °C se prepara una emulsión fina. Esta emulsión se rompe después de aproximadamente 30 minutos y la fase de éster se lava a continuación con agua. El biodiesel obtenido y purificado de esta manera se libera de todos los gérmenes de condensación y de cristalización así como de mucinas y compuestos de hierro.

En la publicación US 20090306419 se describe un procedimiento en el cual se mezcla una corriente de alimentación de aceite crudo vegetal con agua con fuerzas de cizallamiento ultra-altas. En este caso, según el contenido de fósforo, al agua puede añadirse un ácido carboxílico acomplejante, tal como ácido cítrico y/o ácido fosfórico y/o sus sales. A continuación se separa el mucílago resultante en un tanque de respaldo y el aceite desfangado se somete a blanqueamiento y desodorización.

En la publicación SU 1731793 A1 se describe cómo se opera con una solución acuosa al 0,1 - 0,5 % de ácido hidroxietilendifosfónico, ácido nitrilotrimetilfosfónico o sus sales de K en calidad de formador de complejo para desfangar aceites pretratados con ácido cítrico.

En la publicación WO 2009/068274 (EP 2008/010044) se describe el empleo de soluciones acuosas de adsorbente para la purificación continua de aceites vegetales ya previamente desfangados o ésteres etílicos de ácido graso. Como adsorbentes líquidos se emplean aquí sucesivamente o en mezcla soluciones acuosas de ácido cítrico, hidróxido de sodio y suspensiones de dióxido de silicio coloidal en agua.

En la publicación WO 9633621 A1 se explica un procedimiento de purificación previa para aceites vegetales en el cual se pulveriza una arcilla conjuntamente con un ácido orgánico. Con esta mezcla se efectúa una purificación previa a la cual le sigue un blanqueamiento con tierra decolorante.

Además, del estado de la técnica se conoce un procedimiento en el cual poco antes de la separación de los fosfolípidos después de un tratamiento con un ácido orgánico débil se añade agua con un contenido bajo de una sustancia polimérica hidrosoluble. Esto disminuiría considerablemente la fracción de fosfolípidos no hidratables. Como sustancias poliméricas se nombran aquí polímeros aniónicos, catiónicos y no iónicos como, por ejemplo, almidones, leche en polvo, caseína, metilcelulosa y goma arábiga.

En la publicación EP 269277 B1 se prefiere el desfangado por debajo de 40 °C. El aceite vegetal se mezcla con un ácido orgánico débil, por ejemplo una solución de ácido cítrico al 50%, se agrega una determinada cantidad de agua y se desfanga agitando a una temperatura por debajo de 40 °C. Las mucinas precipitadas se separan mediante centrifugación y el aceite se somete a blanqueamiento adicional con tierras decolorantes convencionales. Como otros posibles ácidos orgánicos se mencionan ácido maleico, anhídrido acético, ácido láctico y ácido oxálico en solución acuosa saturada.

La publicación EP 2053118 A1 describe el retiro de fosfolípidos de grasas/aceites mediante tratamiento enzimático previo y lavado subsiguiente con una solución acuosa de un formador de complejos del grupo de ácido etilendiaminotetraacético, ácido  $\beta$ -alanindiacético, ácido nitrilotriacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, diacetato de imino o una solución acuosa de un ácido como ácido cítrico, ácido láctico, ácido fumárico, ácido tartárico o ácido fosfórico o ambos.

En la publicación AU 728062 B2 se trata el aceite primero con un ácido orgánico del grupo de ácido cítrico, ácido málico, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido maleico o un ácido inorgánico como ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Después de mezclar suficientemente se añade una solución acuosa de un ácido carboxílico con al menos 3 grupos carboxilo en la forma de ácido o como sal con un ion monovalente como electrólito o formador de complejos; aquí se usa preferiblemente la sal de sodio del EDTA. Los

fosfolípidos no hidratable se transfieren de esta manera a una forma hidratable y pueden retirarse con la fase acuosa. Antes de la separación de la fase oleosa puede añadirse un tensioactivo (lauril-sulfato de Na). En la publicación CA 2164840 también se describe algo similar. Aquí se añaden un ácido orgánico como ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácidos aminocarboxílicos, ácido polihidroxicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, sus sales, sus mezclas entre sí, así como un tensioactivo de tipo aniónico, catiónico, zwitteriónicos o no iónico o se forma in situ y se emplean para el desfangado. Aquí también se prefiere operar a 60 - 90 °C con citrato trisódico o la sal de sodio del EDTA con lauril-sulfato de sodio como surfactante.

El uso de ácido cítrico para el desfangado de aceites vegetales se trata en otras publicaciones (por ejemplo, DE 2609705 C3, DD 284043 A5, CA 2434499 C, CA 2351338 C, GB 01510056 A, Smiles et al.), en cuyo caso el ácido en solución acuosa en diferentes concentraciones se pone en contacto con el aceite por tiempos diferentemente largos. Nash et al. (1984) combinan ácido cítrico en altas concentraciones con tensioactivos tales como oxazolina, sulfonatos poliméricos o sulfatos de alquilo, o con lecitina cruda lo cual conduce precisamente a una reducción del contenido de fósforo, aunque el contenido final todavía resulta siempre alto.

En la publicación CA 1157883 se describe el uso de ácido cítrico para el desfangado preferiblemente a temperaturas entre 40 y 75 °C.

Choukri et al. describen en "Improved oil treatment conditions for soft degumming" (JAOCS, Vol. 78, no. 11 (2001)) el empleo de EDTA en el desfangado de aceite crudo o aceite previamente desfangado con agua. En este caso, de manera óptima a > 65 °C, se agrega al aceite 5% de una solución acuosa de EDTA, se añade un tensioactivo (lauril-sulfato de sodio) y se mezcla durante 20 minutos.

O. Zufarov et al. (Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2009, 111, 0000-0000) trata aceite de colza desfangado con agua y aceite de girasol por debajo de temperatura ambiente añadiendo etanolamina a temperatura ambiente.

Otro procedimiento en el cual el aceite es desfangado con una fase líquida se describe en la publicación WO 2009/068274. Debido al uso creciente de aceites vegetales para la fabricación de materias primas para la industria química y los requisitos resultantes de esto de un contenido bajo de fósforo y de minerales, y de un contenido bajo de fósforo y de minerales de estos aceites, existe una demanda creciente continuamente de procedimientos todavía más eficientes para la purificación de aceites crudos. Algo análogo se aplica para aceites y grasas de origen animal así como mezclas de grasas animales y vegetales. Los procedimientos del estado de la técnica muestran, no obstante, que el efecto de estos procedimientos es limitado. De esta manera, en algunos casos peso de al desfangado con agua efectuado previamente, solamente se logra una reducción a más de 100 ppm de fósforo en el aceite. También existe una gran dependencia del tipo del aceite. En este caso hay que tomar en cuenta que los aceites crudos del mismo tipo respecto del contenido de fósforo y de minerales diverge mucho dependiendo de los tipos de plantas, las condiciones de crecimiento, las condiciones de cosecha y almacenamiento así como el tipo de generación de aceite.

Por lo tanto, existía una necesidad de un procedimiento para disminuir el contenido de fósforo, calcio y de magnesio en líquidos orgánicos como por ejemplo ésteres de ácido graso, principalmente composiciones que contienen triglicéridos, principalmente aceites vegetales crudos y biodiesel por medio de lo cual pudiera lograrse de manera sencilla una disminución muy grande del contenido de fósforo y simultáneamente del contenido de iones de metal disueltos, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y que además de esto pudiera emplearse a gran escala industrial. Con respecto a un empleo incrementado de aceites vegetales para la fabricación de combustibles y materias primas químicas, para tales aplicaciones no se requiere que un procedimiento de desfangado sea operado con aditivos que tengan una autorización para manejar productos alimenticios. El objetivo de la invención se logró gracias a que se emplea ácido metanosulfónico (MSA) para la purificación del líquido orgánico, principalmente de líquidos que contienen triglicéridos o ésteres de ácido graso. En tal caso se encontró de manera sorprendente que al usar ácido metanosulfónico pueden retirarse muy bien fosfolípidos e iones de metal de líquidos orgánicos como triglicéridos y otros ésteres de ácido graso o de biodiesel. El uso de ácido metanosulfónico para la purificación de líquidos orgánicos no se encuentra descrito en el estado de la técnica.

La presente invención se refiere, por lo tanto, en un primer aspecto a un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprende las siguientes etapas:

a) poner en contacto un líquido orgánico con ácido metanosulfónico;

b) separar el ácido metanosulfónico del líquido orgánico, en cuyo caso el líquido orgánico comprende al menos un éster de ácido graso y el ácido metanosulfónico se emplea en forma pura, como su solución acuosa o en forma de una composición líquida que contiene ácido metanosulfónico.

Mediante el procedimiento de la invención pueden disminuirse los contenidos de calcio y de magnesio en los aceites vegetales crudos y otras composiciones que contienen triglicéridos no solamente en la medida en que puedan cumplir el límite superior de 5 ppm, exigido en la actualidad de acuerdo con la norma europea EN 14214; mediante el procedimiento de la invención pueden lograrse contenidos residuales bastante más bajos de calcio y

de magnesio de modo que incluso en caso de una reducción adicional de estos contenidos, por ejemplo en el biodiesel, estos valores todavía pueden cumplirse. El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse asimismo con el fin de purificar biodiesel.

5 Por el término "compuestos de calcio y de magnesio" en el contexto de la presente invención se entiende cualquier compuesto que contenga al menos un átomo de calcio y/o de magnesio.

Por el término "compuesto que contiene fósforo" en el contexto de la presente invención se entiende cualquier compuesto que contenga al menos un átomo de fósforo, principalmente fosfolípidos y fosfoglicósidos hidratables y no hidratables. Otros ejemplos de compuestos que contienen fósforo son aminoácidos fosfatados, proteínas o sus productos de descomposición.

10 El término "líquido orgánico" comprende en este caso todos los líquidos que son inmiscibles con agua, principalmente líquidos que contienen triglicéridos y/u otros ésteres de ácido graso. El líquido orgánico según la invención comprende al menos un éster de ácido graso.

15 Por el término "éster de ácido graso" en el contexto de la presente invención se entiende cualquier compuesto que puede prepararse mediante reacción de un ácido graso con un alcohol. Este puede ser cualquier ácido graso que el experto en la materia conozca como adecuado. De preferencia se trata de ácidos monocarboxílicos, es decir compuestos que se componen de un grupo carboxilo (-COOH) y de una cadena de hidrocarburos de diferente longitud, pero casi exclusivamente no ramificado. Ácidos grasos preferidos son ácido butírico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido cis-vaccénico, ácido linoleico, ácido  $\alpha$ -linolénico, ácido  $\gamma$ -linolénico, ácido dihomo- $\gamma$ -linolénico, ácido araquidónico, ácido erúxico, ácido nervónico así como ácidos hidroxi- y polihidroxisgrasos. Alcoholes preferidos son en este caso glicerina y alcoholes grasos, es decir alcoholes alifáticos, de cadena larga, monohídricos, primarios, en cuyo caso los residuos de hidrocarburos son no ramificados y comprenden de 8 a 22 átomos de carbono. Los alcoholes grasos pueden ser mono- o poliinsaturados. Ejemplos de alcoholes grasos preferidos son alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, delta-9-cis-hexadecenol, delta-9-octadecenol, trans-delta-9-octadecenol, cis-delta-11-octadecenol, octadecatrienol.

20

25

Un ejemplo de posibles ésteres de ácido graso es biodiesel.

En el contexto de la presente invención se prefieren ésteres de glicerina y ácidos grasos, llamados "triglicéridos".

30 El término "triglicérido" también comprende en este caso grasas. Como "grasa" también se denominan mezclas con consistencia sólida, consistencia semisólida o consistencia líquida a temperatura ambiente. En el uso habitual del idioma las grasas líquidas a temperatura ambiente con frecuencia también se denominan aceites. De manera expresa se hace una indicación al hecho que el término "grasas" en el contexto de la presente invención también comprende aceites cualesquiera, como por ejemplo las grasas que de acuerdo con las costumbres generales del idioma a continuación se designan como aceite de soja, aceite de colza, etc. La elección de una grasa o una mezcla de grasas puede efectuarse de acuerdo con el conocimiento general de un experto en la materia. En el "Lehrbuch der Lebensmittelchemie" [Manual de la química de alimentos], Berlín, 2001, 5ª edición, ISBN 3-540-41096-1, de Belitz, Grosch, Schieberle, por ejemplo, se citan grasas de diferente procedencia y composición. Expresamente pueden mencionarse que como grasa en el sentido de la presente invención también pueden considerarse, no obstante, grasas contaminadas u obtenidas como productos de residuos, por ejemplo aceites de frituras, grasas animales. De acuerdo con una forma preferida de realización, grasa es una grasa o un aceite con un contenido de lecitina de menos de 10% en peso, principalmente de menos de 5% en peso, más preferiblemente de menos de 10 ppm, principalmente de menos de 5 ppm. De acuerdo con una forma de realización, también se prefieren grasas y aceites desfangados (desgomados) y/o desodorizados así como (precursores de) biodiesel con los contenidos de lecitina anteriores. En otra forma preferida de realización se trata de aceites y/o grasas que son considerados de difícil desfangado por un alto contenido de fosfolípidos no hidratables. Como ejemplo pueden citarse un aceite que, después de un desfangado previo con agua, todavía puede tener un contenido de fósforo de hasta 200 ppm.

35

40

45

El líquido orgánico comprende al menos un éster de ácido graso. En otra forma preferida de realización, el líquido orgánico se compone de un triglicérido, es decir de un aceite vegetal, un aceite o grasa animal o sus mezclas.

50 En el caso de una forma particularmente preferida de realización, el líquido orgánico es un aceite o una grasa vegetal seleccionados del grupo compuesto por aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de jatropha, aceite de canola, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de calabaza, aceite de coco, aceite de germen de arroz, aceite de cacahuete, aceite de germen de maíz, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite de almendras, aceite de madera, aceite de palma y sus mezclas. Otros aceites que pueden emplearse en el procedimiento de la presente invención son aceites que pueden obtenerse de algas.

55

Igualmente se prefiere el empleo de líquidos orgánicos, principalmente aceites tal como se han definido previamente que han sido sometidos a un desfangado previo (por ejemplo usando ácidos cítrico, ácido fosfórico y/o agua).

5 Además, el líquido orgánico es preferiblemente biodiesel. Después de la fabricación de biodiesel, el biodiesel crudo se somete a un lavado con agua con el fin de retirar los residuos de glicerina, de mono-, di- y triglicéridos. Por lo regular en esta etapa también se retiran del biodiesel los iones metálicos residuales tales como, por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Añadiendo ácido metanosulfónico pueden reducirse las impurezas, principalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . El ácido metanosulfónico puede añadirse durante el lavado con agua o el biodiesel puede tratarse en una etapa de adición con ácido metanosulfónico. El procedimiento de la invención es adecuado principalmente en 10 términos generales para líquidos orgánicos que contienen al menos un éster de ácido graso, con un contenido muy alto de calcio y de magnesio, asociado con un contenido alto de fósforo; principalmente, aceites vegetales con un contenido de calcio de más de 50 ppm, de más de 100 ppm y demás de 290 ppm, así como con un contenido de magnesio de más de 30 ppm, de más de 50 ppm y demás de 100 ppm, un contenido de fósforo de más de 450 ppm, de más de 550 ppm y demás de 800 ppm. En estos aceites también se logra una disminución del contenido de fósforo aplicando el procedimiento según la invención. 15

Por el término "poner en contacto" se entiende cualquier tipo de puesta en contacto que conozca el experto en la materia como adecuado para el propósito de acuerdo con la invención. El líquido orgánico se mezcla preferiblemente con el MSA mediante agitación. En una forma preferida de realización, la mezcla se agita por un lapso de 1 minuto hasta 24 horas, más preferiblemente 5 minutos hasta 12 horas, aún más preferible de 15 minutos a 5 horas y del modo más preferido de 30 minutos a 2 horas. La agitación se efectúa preferiblemente en 20 baño de agua que se mantiene a una temperatura determinada constante. Sobre los detalles de la realización a escala industrial de un procedimiento de desgomado remítase a "Practical Guide to Vegetable Oil Processing", capítulo 3 - Crude Oil De-Gumming and Acid Pretreatment, AOCS Press, pp 33 (2008).

En una forma de realización particularmente preferida, la puesta en contacto según la etapa a) se realiza a una temperatura de 10 a 85 °C, más preferiblemente de 15 a 75 °C, de modo principalmente preferido de 20 a 60 °C, de modo particularmente preferido de 25 a 50 °C y de la manera más preferida de 35 a 45 °C. 25

La separación del MSA del líquido orgánico de acuerdo con la etapa b) puede efectuarse de cualquier manera que sea conocida por el experto en la materia como adecuada para el propósito de la invención. La separación del MSA se efectúa preferiblemente mediante centrifugado, preferiblemente a 1000 a 5000 r/min, más preferiblemente a 3000 a 4500 r/min y del modo más preferido de 3500 a 4000 r/min, preferiblemente durante un lapso de 1 minuto a 30 minutos, más preferiblemente de 5 minutos a 15 minutos. El ácido metanosulfónico se prepara a gran escala industrial por la compañía BASF en Ludwigshafen y se venden bajo los nombres comerciales Lutropur® MSA y Lutropur® MSA 100. Lutropur® MSA es una solución acuosa al 70% de ácido metanosulfónico (hoja de datos e información del producto pertinentes a la planta). Lutropur® MSA 100 es ácido metanosulfónico puro al 100%. El ácido metanosulfónico se emplea de acuerdo con el estado de la técnica como componente para formulaciones de limpieza. La función del ácido metanosulfónico es en este caso la eliminación de cal así como la eliminación de sales metálicas en la industria electrónica. Para esto, el objeto correspondiente es tratado con una solución acuosa de ácido metanosulfónico. Además, el ácido metanosulfónico se emplea como ácido base en baños galvánicos. 30

El tratamiento con ácido metanosulfónico puede emplearse como único paso para la purificación del líquido orgánico o puede combinarse con otros procedimientos que son conocidos por el experto en la materia del estado de la técnica para la purificación de líquidos orgánicos, principalmente líquidos orgánicos que comprenden al menos un éster de ácido graso. El MSA puede en este caso introducirse al procedimiento en diferentes formas de preparación. Un procedimiento posible comprende el tratamiento del líquido orgánico con MSA puro o con su solución acuosa. En este caso es particularmente bien adecuada una solución acuosa del 10 al 90% (% en peso), preferiblemente de 30 a 80%, más preferiblemente de 60 a 70%. Este paso puede combinarse en este caso con otras etapas de extracción en cualquier secuencia, por ejemplo un desfangado acuoso, un tratamiento con una solución acuosa de ácido cítrico o una solución acuosa de ácido fosfórico. Como alternativa también puede combinarse con soluciones acuosas de formadores de complejos como, por ejemplo, EDTA, una etanolamina. 35 Entre las etanolaminas se prefiere en este caso monoetanolamina. 40

En una forma preferida de realización, el ácido metanosulfónico se emplea en forma de una composición líquida que contiene ácido metanosulfónico. 45

Por el término "composición líquida" se entiende cualquier composición en la cual al menos un componente se encuentra presente en estado de agregación líquido. Otros componentes preferidos de la "composición líquida" de acuerdo con la presente invención son agua, ácidos orgánicos y/o inorgánicos o formadores de complejos tal como se han citado previamente o más adelante o se conocen del estado de la técnica. Principalmente son adecuadas mezclas con ácido cítrico y/o ácido amidosulfónico. En tal caso se prefiere particularmente si el MSA se encuentra presente en la composición líquida en una fracción de 10 a 50% en peso, de modo particularmente preferido en una fracción de 20 a 40% en peso. 50 55

En otra forma preferida de realización, la concentración del MSA se selecciona en el intervalo de 0,01 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 4,0 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,1 a 2,0 % en peso (respecto del peso del líquido orgánico).

5 Adicionalmente, el MSA puede emplearse en combinación con un adsorbente. El MSA se usa preferiblemente en conexión con una tierra decolorante. El MSA se emplea principalmente en la preparación de una, así llamada, tierra decolorante con superficie modificada (SMBE = surface modified bleaching earth). Para este propósito un adsorbente adecuado se carga con MSA. El adsorbente puede ser un soporte inorgánico cualquiera, aunque preferiblemente un ácido silícico, un gel de sílice o un mineral de arcilla. En el caso de los minerales de arcilla como base para la SMBE pueden emplearse toda las arcillas que sean aplicables para la preparación de una tierra decolorante. Estas comprenden minerales arcillosos esmectíticos tales como, por ejemplo, bentonita, saponita, montmorilonita, vermiculita, cerolita, mezclas de cerolita y stevensita, mezclas de cerolita y saponita así como atapulgita y sepiolita y sus mezclas.

El adsorbente puede seleccionarse del grupo compuesto por aluminosilicatos, óxidos de aluminio, oxidohidratos de aluminio, composiciones a base de gel de sílice, tierras decolorantes, minerales arcillosos y sus mezclas.

15 La concentración del adsorbente puede seleccionarse en el intervalo de 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 4,0 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,3 a 3,0 % en peso (respecto del peso del líquido orgánico).

20 Además, como arcillas de base para la preparación de las SMBE con ácido metanosulfónico también se prefieren aquellas que se componen de mezclas de esmectitas y ácido silícico amorfo, tal como se describen en la publicación WO 2006 131136 (K. Schurz, solicitante Süd-Chemie AG). Además, arcillas ya activadas, las llamadas tierras decolorantes, pueden cargarse con el MSA. La "carga" puede efectuarse de cualquier manera y tipo tal como es conocido por el experto en la materia como adecuada para el propósito de la invención.

25 Además, en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, el MSA se emplea directamente o también en forma de una composición líquida. En este caso pueden combinarse libremente entre sí todas las formas que se describen en el contexto de esta solicitud.

30 En otra forma preferida de realización, el líquido orgánico se mezcla antes de ponerse en contacto con el MSA con otro ácido orgánico y/o inorgánico. En una forma particularmente preferida de realización, el ácido orgánico se selecciona del grupo compuesto por ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido malónico y sus mezclas; y el ácido inorgánico se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido amidosulfónico y sus mezclas.

35 Como alternativa a los procedimientos anteriores, el MSA también puede emplearse de tal manera que el aceite opcionalmente defangado con agua se trate primero con MSA y luego esta solución se mezcle directamente con una tierra decolorante. Después de un tiempo de reacción correspondiente se separan ambos. Opcionalmente, antes de la separación de la tierra decolorante y el MSA puede añadirse previamente todavía una pequeña cantidad de agua, preferiblemente de 0,5 a 10 veces la cantidad de MSA. Esto contribuye, independientemente del aceite, las impurezas y su concentración, a una mejora adicional de la purificación del aceite. Otra alternativa es, antes de adicionar la tierra decolorante, lavar el MSA con una pequeña cantidad de agua, por ejemplo 0,1 a 2 % en peso respecto de la cantidad de líquido orgánico, separar el precipitado e incorporarlo a la fase orgánica de la tierra decolorante.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención para retirar compuestos que contienen fósforo, calcio y magnesio de un éster de ácido graso o una composición que contienen triglicéridos comprende, por lo tanto, en otra forma preferida de realización, los siguientes pasos:

a) poner en contacto el líquido orgánico con ácido metanosulfónico;

a1) adicionar opcionalmente H<sub>2</sub>O;

45 b) separar el ácido metanosulfónico del líquido orgánico.

50 La adición opcional de H<sub>2</sub>O de acuerdo con el paso a1) puede efectuarse de cualquier manera que sea conocida por el experto en la materia como adecuada para el propósito de la invención. En una forma preferida de realización, al líquido orgánico de acuerdo con el paso a1) se añade H<sub>2</sub>O en una cantidad de 0,1 a 15 % en peso (respecto de la cantidad del líquido orgánico), preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso y del modo más preferido de 1 a 2 % en peso. Durante la adición, en una forma preferida de realización el líquido orgánico se remueve continuamente. En una forma preferida de realización, el H<sub>2</sub>O que va añadirse permanece por un lapso de 1 minuto hasta 12 horas, preferiblemente de 5 minutos a 5 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 2 horas y del modo más preferido de 20 minutos a 1 hora en el líquido orgánico. En una forma particularmente preferida de realización, el líquido orgánico se remueve continuamente.

La separación del MSA del líquido orgánico de acuerdo con el paso b) puede hacerse de cualquier forma que sea conocida por el experto en la materia como adecuada para el propósito de la invención. La separación del MSA se efectúa preferiblemente mediante centrifugado, preferiblemente de 1000 a 5000 r/min, más preferiblemente de 3000 a 4500 r/min y del modo más preferido de 3500 a 4000 r/min preferiblemente por un lapso de 1 minuto a 30 minutos, más preferiblemente de 5 minutos a 15 minutos.

En una forma particularmente preferida de realización, la puesta en contacto de acuerdo con el paso a) se realiza a una temperatura de 10 a 90 °C, más preferiblemente de 15 a 75 °C, de modo principalmente preferible de 20 a 60 °C, de modo particularmente preferido de 25 a 50 °C y del modo más preferido de 35 a 45 °C. En otra forma particularmente preferida de realización, la adición de H<sub>2</sub>O de acuerdo con el paso a1) también se realiza a una temperatura de 10 a 90 °C, más preferiblemente de 15 a 75 °C, de modo principalmente preferible de 20 a 60 °C, de modo particularmente preferible de 25 a 50 °C y del modo más preferido de 35 a 45 °C. En una forma igualmente preferida de realización, el procedimiento de acuerdo con la presente invención, según los pasos a) a b), se realiza a una temperatura de 10 a 90 °C, más preferiblemente de 15 a 75 °C, de modo principalmente preferible de 20 a 60 °C, de modo particularmente preferible de 25 a 50 °C y del modo más preferido de 35 a 45 °C.

El acondicionamiento térmico puede efectuarse de cualquier manera que sea conocida por el experto en la materia como adecuada para el propósito de la invención. Preferiblemente se efectúa en un baño de agua o en una plancha caliente. Igualmente se prefiere la adición de H<sub>2</sub>O, según el paso a1), que ya está precalentada a una temperatura de 10 a 90 °C, más preferiblemente de 15 a 75 °C, de modo principalmente preferible de 20 a 60 °C, de modo particularmente preferible de 25 a 50 °C y del modo más preferido de 35 a 45 °C. Además, en el contexto de la presente invención es posible que todos los pasos a) a b) se realicen a diferentes temperaturas.

En otra forma preferida de realización de la presente invención, el MSA se emplea en mezcla con uno o varios otros ácidos orgánicos o inorgánicos. En tal caso, el ácido orgánico se selecciona del grupo compuesto por ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido malónico y sus mezclas. Como ácidos inorgánicos se toman en consideración principalmente el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido amidosulfónico.

En otra forma preferida de realización del procedimiento de la invención, los pasos a) y b) se realizan a presión atmosférica o al vacío. Finalmente es posible que todos los pasos a) a b) se realicen a presión atmosférica o al vacío. En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de ácido metanosulfónico para la purificación de líquidos orgánicos.

En el contexto de la presente invención, toda las formas de realización tal como se describe en el contexto de la presente solicitud pueden combinarse entre sí libremente. Formas particularmente preferidas de realización según la presente invención son, por ejemplo

A) un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos el cual comprende los siguientes pasos:

a) poner en contacto el líquido orgánico con MSA o con una solución acuosa de MSA;

a1) adicionar H<sub>2</sub>O al líquido orgánico según el paso a);

b) separar el MSA del líquido orgánico;

En este caso el paso a1) es opcional y está contenido en una forma particularmente preferida de realización. Además, principalmente se prefiere si el paso a), a1) y/o b) se realiza a una temperatura de 35 a 80 °C, preferiblemente a 35 a 45 °C. Además, se prefiere si el MSA se emplea en una concentración de 0,1 a 0,5 % en peso (respecto del peso del líquido orgánico). Además se prefiere si el MSA se emplea como un ácido al 50 - 70 %. En otra forma particularmente preferida de realización el líquido orgánico es un líquido que comprende al menos un éster de ácido graso o una mezcla de diferentes ésteres de ácido graso, de modo particularmente preferido que comprende al menos un triglicérido o una mezcla de diferentes triglicéridos, o es un líquido que se compone de al menos un triglicérido y/o al menos un éster de ácido graso.

B) un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprende los siguientes pasos:

aα) poner en contacto el líquido orgánico con agua;

aβ) separar la fase acuosa del líquido orgánico;

a) poner en contacto el líquido orgánico con MSA;

a1) adicionar H<sub>2</sub>O al líquido orgánico según el paso a);

b) separar el MSA del líquido orgánico;

5 en este caso los pasos  $\alpha\alpha$ ) y a1) son respectivamente opcionales y están contenidos en una forma particularmente preferida de realización. Además, principalmente se prefiere si los pasos  $\alpha\alpha$ ),  $\alpha\beta$ ), a), a1) y /o b) se realizan a una temperatura de 35 a 80 °C, preferiblemente a 35 a 45 °C. Además, se prefiere si el MSA se emplea en una concentración de 0,1 a 0,5 % en peso. Además, se prefiere si el MSA se usa como un ácido al 50 - 70 %. En otra forma particularmente preferida de realización el líquido orgánico es un líquido que comprende al menos un éster de ácido graso o una mezcla de diferentes ésteres de ácido graso, de modo particularmente preferido que comprende al menos un triglicérido o una mezcla de diferentes triglicéridos, o es un líquido que se compone de al menos un triglicérido y/o al menos un éster de ácido graso.

10 C) un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprende los siguientes pasos:

$\alpha\alpha$ ) poner en contacto el líquido orgánico con H<sub>2</sub>O;

$\alpha\beta$ ) separar la fase acuosa del líquido orgánico;

a) poner en contacto el líquido orgánico con MSA;

a1) adicionar H<sub>2</sub>O al líquido orgánico según el paso a);

15 a2) poner en contacto el líquido orgánico con una solución acuosa de un ácido orgánico o inorgánico;

a3) adicionar H<sub>2</sub>O al líquido orgánico según el paso a2);

b) separar el MSA del líquido orgánico;

20 en este caso los pasos  $\alpha\alpha$ ),  $\alpha\beta$ ), a1), a2) y a3) son respectivamente opcionales y están contenidos en una forma particularmente preferida de realización. Principalmente se prefiere además si los pasos  $\alpha\alpha$ ),  $\alpha\beta$ ), a), a1), a2), a3) y/o b) se realizan a una temperatura de 35 a 80 °C, preferiblemente a 35 a 45 °C. Además, se prefiere si el MSA se emplea en una concentración de 0,1 a 0,5 % en peso. Además se prefiere si el MSA se usa como un ácido al 50 - 70 %. En otra forma particularmente preferida de realización, el líquido orgánico es un líquido que comprende al menos un éster de ácido graso o una mezcla de diferentes ésteres de ácido graso; de modo particularmente preferido que comprende al menos un triglicérido o una mezcla de diferentes triglicéridos; o es un líquido que se compone de al menos un triglicérido y/o al menos un éster de ácido graso.

25 D) un procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprende los siguientes pasos:

$\alpha\alpha$ ) poner en contacto el líquido orgánico con H<sub>2</sub>O;

$\alpha\beta$ ) separar la fase acuosa del líquido orgánico;

a) poner en contacto el líquido orgánico con MSA;

30 a1) adicionar H<sub>2</sub>O al líquido orgánico según el paso a);

a4) separar la fase acuosa que contiene MSA del líquido orgánico;

a5) poner en contacto el líquido orgánico según el paso a) con un adsorbente que está cargado con MSA;

a6) adicionar H<sub>2</sub>O;

b) separar el adsorbente del líquido orgánico.

35 En este caso los pasos  $\alpha\alpha$ ),  $\alpha\beta$ ), a1), a4), a5) y a6) son respectivamente opcionales y están contenidos en una forma particularmente preferida de realización. En el procedimiento preferido según D) el adsorbente sólido es un ácido silícico, un gel de sílice, un aluminosilicato, un mineral arcilloso o una tierra decolorante. Como tierras decolorantes pueden emplearse, tanto tierras decolorantes naturales así como también tierras de colorantes con la superficie modificada así como también tierras de colorantes altamente abiertas. Principalmente se prefiere, además, si  $\alpha\alpha$ ),  $\alpha\beta$ ), a), a1), a4), a5), a6) y/o b) se realizan a una temperatura de 35 a 110 °C, preferiblemente a 35 a 80 °C. Además se prefiere si el MSA se emplea en una concentración de 0,1 a 0,5 % en peso. Además se prefiere si el MSA se usa como un ácido al 50 - 70 %.

40 El líquido orgánico es un líquido que comprende al menos un éster de ácido graso o una mezcla de diferentes ésteres de ácido graso, de modo particularmente preferido que comprende al menos un triglicérido o una mezcla

de diferentes triglicéridos, o es un líquido que se compone de al menos un triglicérido y/o al menos un éster de ácido graso.

5 El procedimiento descrito es en este caso principalmente adecuado para una purificación de líquidos orgánicos que son miscibles con ácido metanosulfónico o sus soluciones acuosas. En este caso se prefiere la purificación de ésteres de ácido graso, principalmente triglicéridos y sus mezclas. Los triglicéridos son preferiblemente aceites y grasas de origen animal y aceites vegetales. Sin embargo, el procedimiento de la invención también puede emplearse, a manera de ejemplo, para retirar iones de metales del biodiesel. También puede emplearse con el fin de purificar ésteres de ácido graso que se obtienen como sustancias intermedias durante la separación de ácidos grasos.

10 Procedimientos de medición y procedimientos

Desfangado previo con agua

15 El aceite crudo se pesa exactamente en un vaso de vidrio y se calienta revolviendo a la temperatura deseada. En este caso ya es adecuada una temperatura de 40 °C, pero también puede operarse a temperaturas superiores como, por ejemplo, de 80 °C. Manteniendo esta temperatura, se añaden gota a gota una cantidad definida de agua destilada, por ejemplo de 5 o 10% (p/p), calculada para la cantidad de aceite crudo. Esta mezcla se remueve mientras se sigue manteniendo la temperatura por un tiempo definido; en este caso ya son suficientes 20 minutos pero también puede removerse por un tiempo más largo por ejemplo de 1 hora. A continuación, el precipitado resultante se separa centrifugando a temperatura ambiente, a 4000 rpm durante 15 minutos. La fase inferior con el precipitado y el agua se descartan. La fase superior se decanta. Esta es el aceite desfangado previamente con agua para los estudios subsiguientes.

20

Primer paso de desfangado con ácido cítrico

25 El aceite desfangado previamente con agua (véase desfangado previo con agua) se pesa exactamente en un vaso de vidrio y se calienta agitando a 40 °C (por ejemplo en un baño de agua) o a otra temperatura definida, por ejemplo de 80 °C (por ejemplo sobre una plancha caliente). Manteniendo esta temperatura se añade gota a gota una fracción definida en % (p/p) de una solución acuosa de ácido cítrico al 20 - 50%, calculada para la cantidad de aceite empleado; por ejemplo, es concebible una dosificación de 0,2 % a 2,0 %. Esta mezcla se remueve manteniendo la temperatura por un tiempo definido, por ejemplo de 10 minutos, 20 minutos o 60 minutos. En la variante A, el precipitado resultante se separa centrifugando a temperatura ambiente a 4000 rpm durante 15 minutos y el aceite sobrenadante se decanta. Este aceite pesado es el aceite previamente tratado con ácido cítrico para los estudios subsiguientes.

30

En la variante B, el precipitado no se separa sino que esta mezcla de aceite-ácido cítrico se emplea inmediatamente para un tratamiento adicional.

Primer paso de desfangado con ácido metanosulfónico como reemplazo de ácido cítrico

35 La operación del procedimiento se realiza de manera análoga al "tratamiento con ácido cítrico", sólo que en lugar de una solución acuosa de ácido cítrico, se emplea un ácido metanosulfónico al 70% o al 50%. Aquí también hay Análogamente una variante A y B. El aceite pesado de esto es el aceite previamente tratado con ácido metanosulfónico para los estudios subsiguientes.

35

Segundo paso de desfangado con ácido metanosulfónico

40 20 g del aceite previamente tratado con ácido cítrico del "1. Paso de desfangado con ácido cítrico" se pesan exactamente en un vaso de vidrio y se mezcla con una cantidad definida de ácido metanosulfónico al 50%. Esta mezcla se remueve a 40 °C en un baño de agua con control de temperatura. Durante el calentamiento a una temperatura más alta, tal como por ejemplo 80°, el aceite se calienta sobre una plancha de calentamiento antes de adicionar el ácido metanosulfónico a la temperatura correspondiente y después de adicionar el ácido se mantiene a esta temperatura. Después de transcurridos 60 minutos o 20 minutos, esta mezcla se somete a un desfangado posterior (véase Desfangado posterior) o/y a continuación se separan el precipitado y la fase acuosa mediante centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos. La fase superior es el aceite purificado. Éste se decanta y se lleva para su análisis de metales y de P.

45

Segundo paso de desfangado con un absorbente

50 20 g del aceite previamente tratado en el "1. Paso de desfangado con ácido cítrico" o en el "1. Paso de desfangado con ácido metanosulfónico" se pesan exactamente en un vaso de vidrio y se mezcla con una cantidad definida de absorbente. Esta mezcla se remueve a 40 °C en un baño de agua con temperatura controlada. Durante un calentamiento a una temperatura superior de, por ejemplo, 80 °C, el aceite se calienta antes de la adición del adsorbente sobre una plancha caliente a la temperatura correspondiente y después de adicionar el

50

adsorbente se mantiene a esta temperatura. Después de transcurridos 60 minutos o 20 minutos, esta mezcla se somete a un desfangado posterior (véase Desfangado posterior) o/y a continuación se separa del precipitado y de la fase acuosa mediante centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. La fase superior es el aceite purificado. Éste se decanta y se envía a análisis de metales y de P.

5 Desfangado posterior

Al aceite o a la mezcla de aceite que debe someterse a un desfangado posterior se mezclan gota a gota 2 % de agua (respecto de la cantidad de aceite empleado) y durante 20 o 30 minutos se remueve manteniendo la temperatura empleada previamente. A continuación, el precipitado resultante y la fase de agua se separan centrifugando a temperatura ambiente y 4000 rpm durante 15 minutos. La fase superior es la fase oleosa purificada. Esta se decanta y se envía a análisis de metales y de P.

Preparación de la SMBE usada

En un vaso de vidrio de 100 ml se cargan previamente 20,00 g de agua destilada. Removiendo permanentemente, se mezcla por porciones la cantidad de tierra de colorante natural 1 que corresponde a 10,00 g de atro. En este caso siempre debe prestarse atención a que no quede tierra decolorante adherida en el borde del vaso de vidrio ya que se formen una suspensión homogénea. Si la suspensión se vuelve muy viscosa o si se pegan grumos en el borde, tiene que diluirse con agua destilada adicional o el borde tiene que enjuagarse. La cantidad del agua empleada adicionalmente tiene que medirse exactamente, en el mejor de los casos proporcionando una cantidad exactamente pesada de agua destilada en un recipiente y la cantidad residual vuelve a pesarse al final. En el tiempo intermedio se pesa la cantidad necesaria de ácido metanosulfónico acuoso al 20% en un pequeño vaso de vidrio. La cantidad depende de con cuál % de ácido metanosulfónico debe cargarse la tierra decolorante natural 1. Si la suspensión está lista, la cantidad total de ácido metanosulfónico proporcionado al 20% se añade gota a gota a la suspensión mientras se sigue removiendo. Con el fin de asegurar que el ácido metanosulfónico se emplea completamente, el recipiente de almacenamiento se enjuaga con una cantidad definida de agua y este líquido se añade a la suspensión. Esta mezcla se mantiene durante 15 minutos removiéndose y a continuación se seca en un plato plano de arcilla a 80 °C hasta un contenido de agua final de aproximadamente 21%. En este caso tiene que tomarse en consideración toda la cantidad de agua presente en la suspensión, incluida el agua previamente cargada, el agua agregada adicionalmente, la fracción de agua en el ácido metanosulfónico al 20% así como también el contenido de agua en la cantidad realmente empleada de tierra de colorante natural 1.

Para el ejemplo 3 la tierra decolorante natural 1 fue cargada con

- 30 a) SMBE I: 2 % de ácido metanosulfónico
- b) SMBE II: 3 % de ácido metanosulfónico
- c) SMBE III: 5 % de ácido metanosulfónico.

Procedimientos para la caracterización de los adsorbentes empleados

Las propiedades físicas de los adsorbentes fueron determinadas con los siguientes procedimientos:

35 Superficie BET/volumen de poros según BJH y BET:

La superficie y el volumen de poros fueron determinados con un porosímetro de nitrógeno completamente automatizado de la compañía Micromeritics tipo ASAP 2010.

La muestra se enfría a alto vacío hasta la temperatura de nitrógeno líquido. A continuación se dosifica continuamente nitrógeno a las cámaras de muestras. Detectando la cantidad de gas adsorbida como función de la presión, se determina una ISO termas de adsorción a temperatura constante. En una compensación de presión, el gas de análisis se retira y paso a paso se registra una isoterma de desorción.

Para determinar la superficie específica y la porosidad de acuerdo con la teoría de BET, los datos se evalúan según la norma DIN 66131.

45 El volumen de poros se determina además a partir de los datos de medición empleando el procedimiento de BJH (I.P. Barret, L.G. Joiner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73, 1991, 373). En este procedimiento también se toman en consideración efectos de la condensación capilar. Los volúmenes de poros de determinadas zonas de tamaños de volumen se determinan sumando los volúmenes de poros incrementales que se obtienen de la evaluación de la isoterma de adsorción según BJH. El volumen total de poros según el procedimiento de BJH se refiere a poros con un diámetro de 1,7 a 300 nm.

50 Contenido de agua:

El contenido de agua de los productos se determina a 105 °C usando los procedimientos de la norma DIN/ISO-787/2.

Pérdida por calcinación:

5 En un crisol de porcelana pesado, calcinado, con tapa, se pesa exactamente 1 g de muestra seca con una exactitud de 0,1 mg y durante 2 horas se calcina en el horno mufla a 1000 °C. Después el crisol se enfría en el desecador y se pesa.

Determinación del residuo de tamiz seco:

10 Aproximadamente 50 g del material de arcilla secado al aire que va a estudiarse se pesa sobre un tamiz del ancho de malla correspondiente. El tamiz se conecta con un aspirador de polvo el cual succiona a través del tamiz por una ranura circular de succión todas las fracciones que son más finas que el tamiz. El tamiz se cubre con una tapa plástica y se prende el aspirador de polvo. Después de 5 minutos, se apaga el aspirador de polvo y mediante pesaje diferencial se determina la cantidad de las fracciones más gruesas que quedaron sobre el tamiz.

Determinación de la densidad aparente:

15 Se pesa un cilindro de medición acortado en la marca de 100 ml. Luego, la muestra que va a estudiarse se envasa de una sola vez en el cilindro de medición por medio de un embudo de polvo de modo que encima del extremo del cilindro de medición se forme un cono de apilado. El cono de apilado se quita con ayuda de una regla que se pasan por la abertura del cilindro de medición y el cilindro lleno nuevamente se pesa. La diferencia corresponde a la densidad aparente.

Descripción de los adsorbentes y sus propiedades

20 Para los siguientes ejemplos, en combinación con un tratamiento con ácido metanosulfónico o como base para una preparación de tierras decolorantes con superficie modificada, han sido empleados los siguientes adsorbentes/tierras decolorantes:

- gel de sílice Trisyl® 300 de Grace, Worms
- aluminosilicato 1, un aluminosilicato con 45 % en peso de SiO<sub>2</sub>
- 25 • tierra decolorante natural 1, que se compone de una mezcla de un ácido silícico natural y una esmectita (tal como se describe en la publicación WO 2006131136 (SEM 285-III))
- tierra decolorante Tonsil® 919 FF, Süd-Chemie AG, Moosburg
- tierra decolorante Tonsil® Supreme 112 FF, Süd-Chemie AG, Moosburg

30 En las siguientes tablas se citan las composiciones químicas y las propiedades físicas de los adsorbentes que se usan en los siguientes ejemplos. Trisyl® 300 es un gel de sílice comercialmente disponible de la compañía Grace en Worms.

**Tabla 1a: Composición química de los adsorbentes**

Adsorbente	Aluminosilicato 1
Contenido de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> (% en peso)	75
LOI (% en peso)	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> (% en peso)	55:45
C (% en peso)	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	0,02
Na <sub>2</sub> O (% en peso)	0,005
	Tierra decolorante natural 1
SiO <sub>2</sub> (%)	70,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,0
CaO (%)	1,5
MgO (%)	4,3
Na <sub>2</sub> O (%)	0,3
K <sub>2</sub> O (%)	1,4
Pérdida por calcinación (%)	8,6

Tabla 1b: Propiedades físicas de los adsorbentes

Adsorbente	Tierra decolorante natural 1	Aluminosilicato 1	Trisyl® 300
Densidad aparente(g/l)	300	250-450	354
Tamaño medio de partícula (d50) [ $\mu\text{m}$ ]	n.d.	50	15
Residuo de tamiz seco a 45 $\mu\text{m}$ (%)	42	n.d.	n.d.
Residuo de tamiz seco a 63 $\mu\text{m}$ (%)	33	n.d.	n.d.
Contenido de agua (% en peso)	Max. 15	7,8	57
Área según BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	208	506	669
Volumen acumulativo de poro (BJH) para diámetro de poro 1.7 - 300 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,825	0,985	n.d.
Diámetro de poro promedio (BJH) (nm)	16,4	79,2	n.d.

Los datos sobre porosidad faltantes se entregan posteriormente.

## 5 Ejemplos y figuras

Debe tenerse en cuenta que los ejemplos y figuras citados a continuación tienen un carácter puramente ilustrativo y sirven solamente para explicar el procedimiento de la invención aunque de ninguna manera delimitan la presente invención.

Éstas muestran:

10 Fig. 1: las concentraciones de Ca, Mg y P después de realizar el procedimiento de la invención según el ejemplo 1 sobre la base de aceite de soja desfangado previamente (desfangado previo con agua), así como después de realizar respectivamente sólo un paso de tratamiento. Comparación del tratamiento con ácido cítrico con el tratamiento con ácido metanosulfónico

15 Fig. 2: las concentraciones de Ca, Mg y P después de realizar el procedimiento de la invención según el ejemplo 2a sobre la base de aceite de soja desfangado previamente (desfangado previo con agua) así como después de realizar paso del tratamiento en dos etapas. Comparación de una dosificación de 0,14 % de ácido cítrico y 0,14 % de ácido metanosulfónico como 1° paso de tratamiento seguido de un 2° paso de tratamiento con un adsorbente.

20 Fig. 3: las concentraciones de Ca, Mg y P después de realizar el procedimiento de la invención según el ejemplo 2b sobre la base de aceite de soja desfangado previamente (desfangado previo con agua) así como después de realizar un paso de tratamiento en dos etapas. Comparación de una dosificación de 1,0 % de ácido cítrico y 1,0 % de ácido metanosulfónico como 1° paso de tratamiento seguido de un 2° paso de tratamiento con un adsorbente.

25 Fig. 4: las concentraciones de Ca, Mg y P después de realizar el procedimiento de la invención según el ejemplo 3 sobre la base de aceite de soja desfangado previamente (desfangado previo con agua) así como después de realizar un paso de desfangado con adsorbentes. Comparación de adsorbentes convencionales con tres tierras de colorantes naturales que tienen superficie activada, preparadas con diferentes concentraciones de ácido metanosulfónico (lo cual no está de acuerdo con la invención).

Las formas de realización dentro de los ejemplos 1 y 2 en los cuales no se trata con MSA en forma líquida, no se consideran de acuerdo con la invención.

### Ejemplo 1

30 Este experimento sirve para una comparación de los contenidos finales de Ca, Mg y P durante el tratamiento en el 1° paso de desfangado con ácido cítrico o ácido metanosulfónico, así como para una reducción del tiempo de reacción de 60 a 20 minutos.

Un aceite de soja crudo es desfangado con agua a 40 °C y 60 o 20 minutos (véase Desfangado previo con agua). Este aceite desfangado se mezcla manteniendo 40 °C con:

35 a) 2 % de solución de ácido cítrico (al 50 %), se remueve durante 60 minutos y se somete por 30 minutos a un desfangado posterior.

b) 1 % de ácido metanosulfónico (al 70%), se remueve durante 60 minutos, desfangado posterior durante 30 minutos

c) 1 % de solución de ácido cítrico (al 50%), se remueve durante 60 minutos, 30 minutos de desfangado posterior

d) 1 % de ácido metanosulfónico (al 50%), se remueve durante 60 minutos, 30 minutos de desfangado posterior

5 e) 0,5 % de ácido metanosulfónico (al 70%), se remueve durante 20 minutos, 20 minutos de desfangado posterior

f) 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%), se remueve durante 20 minutos, 20 minutos de desfangado posterior

g) 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%), se remueve durante 60 minutos, 30 minutos de desfangado posterior

h) 0,25 % de solución de ácido cítrico (al 50%), se remueve durante 60 minutos, 30 minutos de desfangado posterior

10 Resultados del Ejemplo 1

Tabla 1

Ejemplo	Aceite desfangado	1a)	1b)	1c)	1d)	1e)	1f)	1g)	1h)
% de contenido real de agente		1 % H <sub>3</sub> Cit	0,7 % MSA	0,5 % H <sub>3</sub> Cit	0,5 % MSA	0,35 % MSA	0,14 % MSA	0,14 % MSA	0,125 % H <sub>3</sub> Cit
ppm									
Ca	48	3,0	0,3	18	07	05	2,0	0,3	14
Mg	28	2,7	0,4	11	0,4	0,4	1,7	0,2	8,8
P	102	15	45	40	27	25	17	19	32

15 Estos resultados muestran que el ácido metanosulfónico proporciona en general contenidos finales esencialmente más bajos de calcio y de magnesio que el ácido cítrico. Además, el ácido metanosulfónico puede emplearse ya en dosis muy bajas, ya que un empleo de 0,14 % de ácido metanosulfónico muestra contenidos finales extremadamente bajos de Ca y Mg. Un acortamiento de los tiempos de reacción en el caso del desfangado previo, desfangado y desfangado posterior incrementa estos valores sólo en muy poco; siempre permanecen todavía por debajo de los 5 ppm requeridos.

Con el fin de reducir aún más el contenido de P, se propone un tratamiento adicional del aceite.

20 Ejemplo 2a

Desfangado en dos etapas con la 1ª etapa como tratamiento con ácido cítrico o ácido metanosulfónico y la 2ª etapa como tratamiento con adsorbente sólido o ácido metanosulfónico o ácido cítrico.

25 Un aceite de soja crudo es desfangado previamente con agua (véase Desfangado previo). Este aceite desfangado previamente es tratado con dosificación al 0,14 % (p/p) (calculada como sustancia pura por la masa del aceite empleado) de ácido cítrico o ácido metanosulfónico como primera etapa (véase 1º paso de desfangado con ácido cítrico o ácido metanosulfónico). El aceite tratado de esta manera sigue tratándose en un 2º paso con 0,5 % de adsorbente o ácido cítrico (al 50 %) o ácido metanosulfónico (al 50 %) (véase segundo paso de desfangado con adsorbente o ácido cítrico o ácido metanosulfónico). Cada paso se efectúa durante 20 minutos a 40 °C. En los experimentos a) y b) se realiza un desfangado posterior a 40 °C. En los experimentos c) a j) se realiza un desfangado posterior solamente después del 2º paso a 40 °C.

30 Se realizan los siguientes experimentos:

a) 0,28 % de ácido cítrico (al 50%)

b) 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%)

c) 1º paso: 0,28 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de aluminosilicato 1

35 d) 1º paso: 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%) 2º paso: 0,5 % de aluminosilicato

e) 1º paso: 0,28 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de To. 919 FF

- f) 1º paso: 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%) 2º paso: 0,5 % de To. 919 FF
  - g) 1º paso: 0,28 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de Trisyl 300
  - h) 1º paso: 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%) 2º paso: 0,5 % de Trisyl 300
  - i) 1º paso: 0,28 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de ácido metanosulfónico (al 50%)
- 5 j) 1º paso: 0,2 % de ácido metanosulfónico (al 70%) 2º paso: 0,5 % de ácido cítrico (al 50%)

**Resultados relacionados con el Ejemplo 2a**

Ejemplo	Adsorbente	Dosificación n	Contenido final ppm		
			Ca	Mg	P
pre-desfangado	-	-	48	28	102
2a	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%)	0,28	43	27	93
2b	1. MSA (al 50%)	0,2	17	12	65
2c	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. Aluminosilicato 1	0,28 0,5	20	12	37
2d	1. MSA (al 70%) 2. Aluminosilicato 1	0,2 0,5	2,3	11	21
2e	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. To. 919 FF	0,28 0,5	35	20	66
2f	1. MSA (al 70%) 2. To. 919 FF'	0,2 0,5	2,9	1,9	28
2g	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. Trisyl 300	0,28 0,5	33	20	72
2h	1. MSA (al 70%) 2. Trisyl 300	0,2 0,5	1,4	1,1	26
2i	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. MSA (al 50%)	0,28 0,5	1,0	0,7	24
2j	1. MSA (al 70%) 2. H <sub>3</sub> Cit (al 50%)	0,2 0,5	1,5	1,2	33

10 El gráfico indica una comparación entre ácido metanosulfónico y ácido cítrico, si ambos se intercalan a un tratamiento con adsorbente. Puede verse de modo ostensible que el ácido metanosulfónico muestra una ventaja clara frente al ácido cítrico en el contenido final de Ca, Mg y P, si los tratamientos con ácido se combinan con un tratamiento con adsorbente. Los valores de Ca y Mg pueden disminuir de esta manera a contenidos tan bajos como < 3 ppm o incluso a < 1,5 ppm. Si el ácido metanosulfónico se combina con el ácido cítrico, también se logran contenidos finales bajos de ≤ 1 ppm. En este caso puede emplearse el ácido cítrico como 1º paso, con un ácido metanosulfónico intercalado. Pero también es concebible la secuencia inversa y trae de manera análoga 15 buenos resultados finales.

Ejemplo 2b

Desfangado en dos etapas con la 1a etapa como tratamiento con ácido cítrico o ácido metanosulfónico y la 2ª etapa como tratamiento con adsorbente sólido o ácido metanosulfónico o ácido cítrico.

20 La realización transcurre de manera análoga al Ejemplo 2a, con una dosificación más alta de ácido metanosulfónico y ácido cítrico en el 1º paso de tratamiento de 1,0 % (calculado como sustancia pura por la masa del aceite empleado)

Se realizan los siguientes experimentos:

- a) 2,0 % de ácido cítrico (al 50%)
- b) 2,0 % de ácido metanosulfónico (al 50%)
- 25 c) 1º paso: 2,0 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de aluminosilicato 1
- d) 1º paso: 2,0 % de ácido metanosulfónico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de aluminosilicato 1

- e) 1º paso: 2,0 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de To. 919 FF
- f) 1º paso: 2,0 % de ácido metanosulfónico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de To. 919 FF
- g) 1º paso: 2,0 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de Trisyl 300
- h) 1º paso: 2,0 % de ácido metanosulfónico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de Trisyl 300
- 5 i) 1º paso: 2,0 % de ácido cítrico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de ácido metanosulfónico (al 50%)
- j) 1º paso: 2,0 % de ácido metanosulfónico (al 50%) 2º paso: 0,5 % de ácido cítrico (al 50%)

**Resultados relacionados con el ejemplo 2**

Ejemplo	Adsorbente	Dosificaci <sup>o</sup> n	Contenido final ppm		
			Ca	Mg	P
pre-desfangado	-	-	48	28	102
2a	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%)	2,0	35	22	81
2b	1. MSA (al 50%)	2,0	12	7,4	62
2c	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. Aluminosilicato 1	2,0 0,5	15	9,0	29
2d	1. MSA (al 70%) 2. Aluminosilicato 1	2,0 0,5	4,7	2,5	23
2e	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. To. 919 FF	2,0 0,5	19	12	42
2f	1. MSA (al 70%) 2. To. 919 FF	2,0 0,5	3,6	1,7	24
2g	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. Trisyl 300	2,0 0,5	15	9,5	42
2h	1. MSA (al 70%) 2. Trisyl 300	2,0 0,5	1,9	1,4	21
2i	1. H <sub>3</sub> Cit (al 50%) 2. MSA (al 50%)	2,0 0,5	0,7	0,6	28
2j	1. MSA (al 70%) 2. H <sub>3</sub> Cit (al 50%)	2,0 0,5	1,6	1,1	24

10 También en el caso de esta dosificación más alta, empleada del ácido en el 1º paso de tratamiento puede reconocerse claramente que el empleo de ácido metanosulfónico presenta contenidos finales claramente más bajos para Ca, Mg y P, es decir que muestra una ventaja frente al ácido cítrico habitual. Los ejemplos 2a y 2b muestran aquí que basta ya un empleo de ácido metanosulfónico con una dosificación baja de 0,14 % para llevar el contenido de Ca y Mg a un valor por debajo de 3 ppm o por debajo de 2 ppm.

15 Con el fin de reducir aún más el contenido restante de P, se propone aquí un incremento de la dosificación del adsorbente.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

Una tierra decolorante natural 1 se activa en su superficie con diferentes cantidades de ácido metanosulfónico para obtener una SMBE (véase Preparación de una SMBE). En condiciones habituales de decoloración para el aceite de soja, se comparan estas SMBEs con tierras decolorantes convencionales.

20 Un aceite de soja crudo es desfangado previamente con 10% de agua a 80 °C durante 20 minutos (véase Desfangado previo con agua), se separa el precipitado mediante centrifugación (véase Desfangado previo con agua) y el aceite obtenido de esta manera se pesa en un matraz redondo de un aparato de decoloración. El aceite se calienta a 80 °C. Después de alcanzar esta temperatura, se mezcla con 0,8 % de solución de ácido cítrico (al 20%) y se remueve durante 20 minutos manteniendo esta temperatura. A continuación se añaden 1,0 o 2,0 % de adsorbente manteniendo la temperatura y se remueve durante 20 minutos. A continuación se realiza un desfangado posterior a temperatura constante durante 20 minutos (véase Desfangado posterior).

Se emplean los siguientes adsorbentes:

- a) 1 % de To. 919 FF

## ES 2 633 564 T3

- b) 2 % de To. 919 FF
- c) 1 % de Trisyl 300
- d) 2 % de Trisyl 300
- e) 1 % de SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 2 % de MSA (SMBE I)
- 5 f) 2 % de SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 2 % MSA (SMBE I)
- g) 1 % de SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 3 % MSA (SMBE II)
- h) 2 % SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 3 % MSA (SMBE II)
- i) 1 % SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 5 % MSA (SMBE III)
- j) 2 % SMBE de tierra decolorante natural 1 se cubren con 5 % MSA (SMBE III)
- 10 k) 1 % de Supr. 112 FF
- l) 2 % de Supr. 112 FF

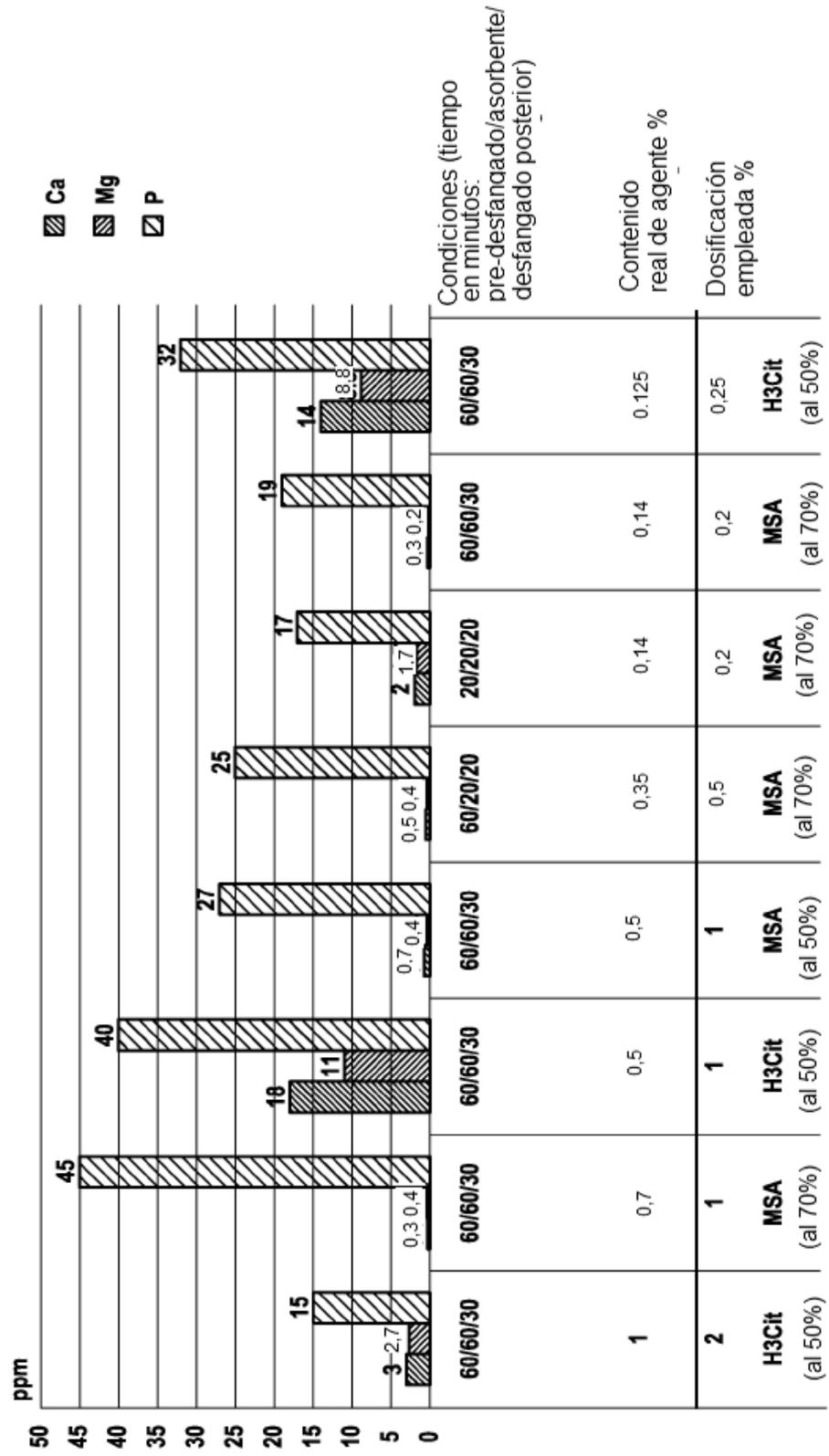
Ejemplo	Adsorbente	Dosificación %	Ca [ppm]	Mg [ppm]	P [ppm]
<b>pre-desfangado</b>	-	-	<b>64</b>	<b>29</b>	<b>110</b>
3a)	To. 919 FF	1,0	41	17	59
3b)	To. 919 FF	2,0	18	7,9	22
3c)	Trisyl 300	1,0	28	13	46
3d)	Trisyl 300	2,0	1,1	0,4	7,6
3e)	SMBE I	1,0	11	3,3	35
3f)	SMBE I	2,0	3,6	1,2	7,6
3g)	SMBE II	1,0	15	4,3	28
3h)	SMBE II	2,0	3,4	1,4	7,0
3i)	SMBE III	1,0	9,8	2,8	32
3j)	SMBE III	2,0	4,0	1,3	11
3k)	Supr. 112 FF	1,0	18	6,8	37
3l)	Supr. 112 FF	2,0	2	0,8	5,4

- 15 Este ejemplo muestra que ya el empleo de 1 % de una tierra decolorante que tiene superficie activada (SMBE) con ácido metanosulfónico presenta ventajas en la reducción de los contenidos finales de Ca, Mg y P, en comparación con tierras decolorantes convencionales o tierras decolorantes de superficie activada con ácido sulfúrico. Un incremento de la dosificación conduce a una reducción adicional de los contenidos finales de Ca, Mg y P. Aquí, SMBE preparada con sólo 1% del ácido metanosulfónico logra valores SMBE que son casi comparables con Supreme 112 FF.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la purificación de líquidos orgánicos que comprende los siguientes pasos:
  - (a) poner en contacto un líquido orgánico con ácido metanosulfónico;
  - (b) separar el ácido metanosulfónico del líquido orgánico, comprendiendo el líquido orgánico al menos un éster de ácido graso y empleándose el ácido metanosulfónico en forma pura, como su solución acuosa o en forma de una composición líquida que contiene ácido metanosulfónico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el líquido orgánico se selecciona del grupo que se compone de aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de jatropha, aceite de linaza, aceite de canola, aceite de semilla de girasol, aceite de semillas de calabaza, aceite de coco, aceite de germen de arroz, aceite de cacahuete, aceite de germen de maíz, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite de almendra, aceite de palma, grasa animal, aceite animal, aceite de madera, biodiesel o su mezcla.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el líquido orgánico antes de ponerse en contacto con ácido metanosulfónico según el paso a) se mezcla con otro ácido orgánico y/o inorgánico.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual el otro ácido orgánico se selecciona del grupo que se compone de ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido malónico y sus mezclas y en el cual el ácido inorgánico se selecciona del grupo que se compone de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido amidosulfónico y sus mezclas.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la concentración del ácido metanosulfónico se selecciona en el intervalo del 0,01 al 5,0 % en peso (respecto del peso del líquido orgánico).
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el paso a) y/o b) se realizan a presión atmosférica o al vacío.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual antes y/o después de la puesta en contacto del líquido orgánico con el ácido metanosulfónico se añade agua al líquido orgánico.
8. Uso de ácido metanosulfónico para la purificación de líquidos orgánicos, en el cual el líquido orgánico comprende al menos un éster de ácido graso y el ácido metanosulfónico se emplea en forma pura, como su solución acuosa o en forma de una composición líquida que contiene ácido metanosulfónico.

**Fig. 1**



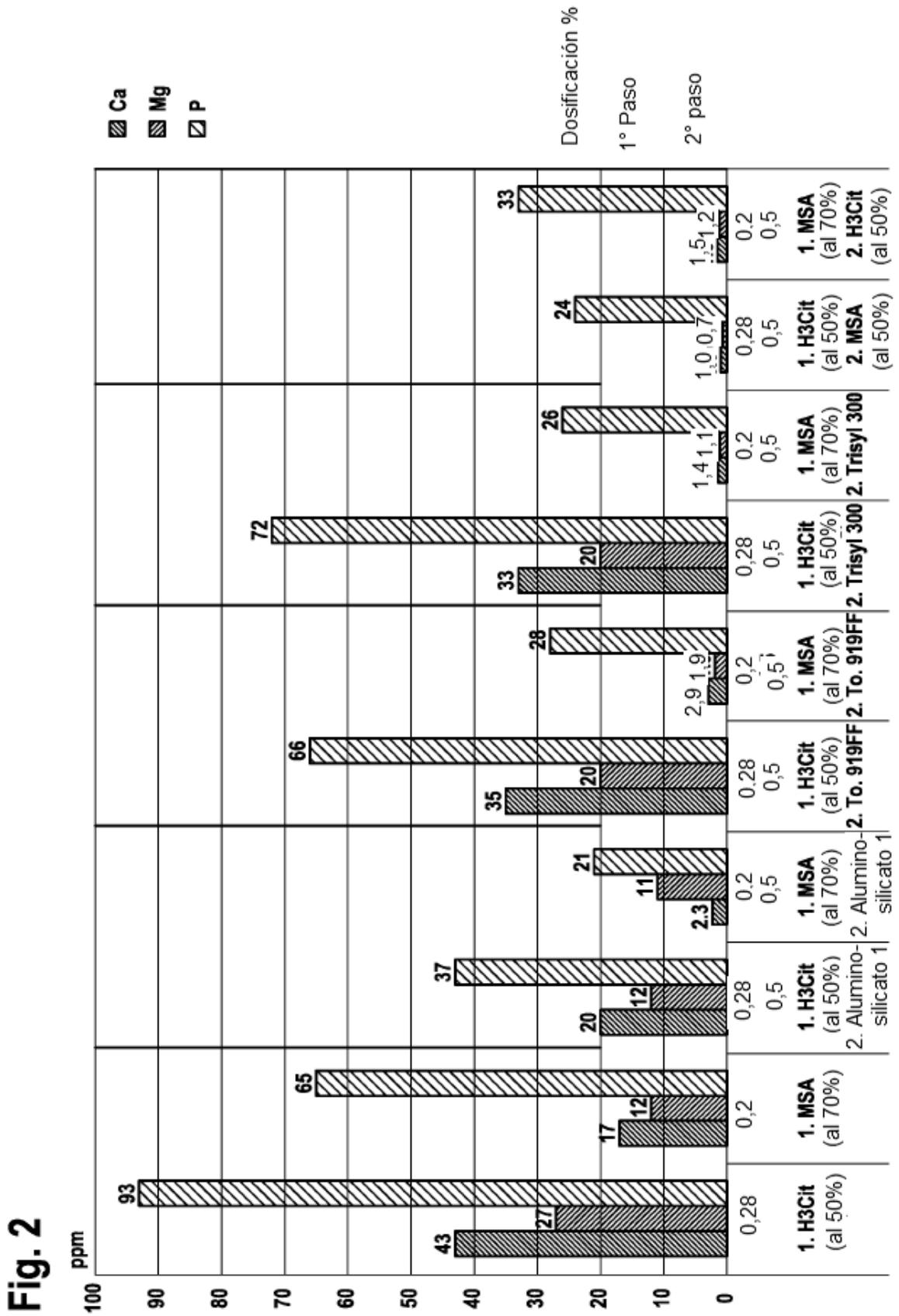


Fig. 3

