

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 494**

51 Int. Cl.:

C11B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2011 E 11167858 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2450426**

54 Título: **Un método para purificar material lipídico**

30 Prioridad:

08.11.2010 US 411145 P
08.11.2010 EP 10190309

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

NESTE OIL OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

HUJANEN, MERVI;
MALM, ANNIKA y
TANNER, REIJO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 641 494 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

Un método para purificar material lipídico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para purificar material lipídico de origen biológico. Especialmente, mediante el presente método se obtiene aceite purificado adecuado para su uso como materia prima en la producción de un componente de combustible renovable.

10

Antecedentes de la invención

Hoy en día, los componentes de combustible líquido se basan principalmente en petróleo crudo. Existe una demanda cada vez mayor de combustibles líquidos con menores emisiones de CO₂ en comparación con los combustibles basados en petróleo crudo. Se han usado varias fuentes renovables como alternativas para los combustibles de petróleo crudo.

15

Los aceites vegetales y las grasas basadas en animales pueden procesarse para su uso como biocombustibles líquidos en forma de ésteres de ácidos grasos o hidrocarburos. Los lípidos para su uso en biocombustibles también pueden producirse en microorganismos tales como algas, hongos y bacterias.

20

Un problema típico con el uso de grasas animales o aceites vegetales, en particular aceites microbianos para la producción de combustible líquido, es que tienden a contener cantidades significativas de impurezas de metales y fósforo. Estas impurezas indeseables son difíciles de eliminar del material de fuente renovable sin eliminar simultáneamente algunos de los componentes valiosos. Las impurezas causan problemas, por ejemplo, en la producción de combustible en forma de venenos catalíticos y/o materiales corrosivos. Es probable que los depósitos de compuestos metálicos y de fósforo produzcan la desactivación del catalizador y el taponamiento del lecho de catalizador del reactor en los procesos de refinado. Además de fósforo y metales, las grasas animales contienen con frecuencia miles de ppm de nitrógeno, que es difícil de eliminar por los procedimientos de pretratamiento existentes.

25

30

Por lo tanto, a menudo se requiere usar etapas de pretratamiento o prelimpieza para la eliminación de estos componentes no deseados del producto de aceite. Los métodos de tratamiento habituales tales como desgomado con agua, desgomado suave, desgomado ácido, blanqueo en húmedo y blanqueo en seco, por ejemplo, son capaces de eliminar la mayor parte de los fosfolípidos y sus sales de la corriente de alimentación. Una desventaja derivada del uso de estos métodos es que se pierde una cantidad notable de alimento que podría reconvertirse en combustible. En un procedimiento de desgomado se eliminan especialmente fosfolípidos así como impurezas metálicas en forma de gomas. Las gomas formadas contienen una cantidad significativa de material lipídico en forma de lípidos complejos, reduciendo de este modo el rendimiento de la producción de combustible. Otros compuestos utilizados en la purificación de aceites, como la tierra de blanqueo, pueden convertirse en residuos molestos difíciles y costosos de manipular y, simultáneamente, se pierden componentes valiosos de fertilizantes agrícolas.

35

40

Los microorganismos, tales como algas, arqueas, bacterias y hongos, incluidos los hongos filamentosos y las levaduras, pueden contener triglicéridos hasta un 80 % de su contenido total en materia seca. Sin embargo, el aceite de la biomasa microbiana que es adecuado como precursor para la producción de combustible es escaso en el mercado. Esto se debe principalmente a la falta de métodos eficientes y económicos para proporcionar aceite de buena calidad a partir de biomasa microbiana. Los inconvenientes típicos son un contenido elevado de impurezas y/o bajo rendimiento.

45

Cuando la biomasa microbiana se utiliza como materia prima, la gran cantidad de fosfolípidos, es decir, los lípidos de la membrana a partir del contenido total de lípidos, complica aún más el tratamiento. Normalmente, estos lípidos están en forma de sales metálicas que adicionalmente proporcionan un alto contenido de metal en el aceite. Tradicionalmente, estos fosfolípidos como tales se han eliminado antes de un procesamiento adicional, por lo que se pierde el contenido lipídico utilizable. La extracción de aceite a temperatura alta produce aceite con menos impurezas. Sin embargo, a estas elevadas temperaturas se destruyen muchos ingredientes valiosos contenidos en las biomásas microbiana y de algas. Por lo tanto, para preservar el valor de la biomasa residual, la extracción de aceite debe llevarse a cabo a temperaturas suaves. Por desgracia, el aceite resultante de la extracción con disolvente a temperaturas de proceso suaves, por ejemplo, a 20 °C-150 °C normalmente da como resultado un producto rico en metales e impurezas de fósforo. Estos tipos de aceites también pueden ser muy difíciles de manipular y purificar por medios tradicionales, tal como el desgomado debido a la presencia de compuestos emulsionantes, tal como un nivel alto de fosfolípidos. Simplemente, la elevada cantidad original de fosfolípido típica en el aceite de algas da como resultado la disminución del rendimiento de aceite cuando se usa desgomado, lo que da como resultado un procesamiento no económico.

50

55

60

El documento US2009/0266743 divulga un método para tratar térmicamente los triglicéridos o una mezcla de triglicéridos/ hidrocarburos para disminuir el contenido de metales y fósforo. En este método, a través de una zona de calentamiento se pasa un hidrocarburo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25 °C a

65

aproximadamente 760 °C, incluyendo una gran variedad de compuestos y mezclas de hidrocarburos y un triglicérido. La temperatura en esta zona es de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 540 °C. Se produce una alimentación que se pone en contacto con un catalizador de hidrotratamiento en una zona de reacción para producir un producto de reacción que contiene hidrocarburos de intervalo de ebullición del diésel.

5 El documento WO2008034109 divulga un método para recuperar ácidos grasos en forma de ésteres alquílicos a partir de biomasa microbiana, tales como microalgas, bacterias y hongos. La biomasa húmeda se trata a temperaturas altas de hasta 450 °C y a presión elevada, tal como hasta 40 MPa (aproximadamente 400 bares). Este tratamiento a alta temperatura tiene como objetivo y da como resultado la rotura de las células y la formación de una fase oleosa. A la fase oleosa se añade un alcohol, tal como metanol o etanol, y se hace reaccionar con él formando ésteres alquílicos (FAME o FAEE). Pueden usarse codisolventes, tales como alcanos, y catalizador, tales como ácidos orgánicos. Las reacciones de esterificación requieren un ambiente esencialmente libre de agua y una gran cantidad de alcohol presente.

15 El desgomado es el proceso de eliminación de fosfolípidos, incluyendo gomas, normalmente de petróleo crudo vegetal o de aceite comestible en el que están disueltos. Los fosfolípidos especialmente hidratables se pueden eliminar mediante tratamiento con agua caliente. El aceite que contiene fosfolípidos no hidratables requiere el uso de un ácido, tal como ácido fosfórico. Los aceites vegetales a partir de los fosfátidos hidratables han sido eliminados mediante un proceso de desgomado acuoso, pueden liberarse de fosfátidos no hidratables mediante, por ejemplo, tratamiento enzimático.

20 La hidrólisis total de lípidos para obtener ácidos grasos libres es bien conocida y puede realizarse, por ejemplo, mediante tratamiento con agua, es decir, hidrotratamiento. Los acilgliceroles y los fosfolípidos se han roto o descompuesto con éxito mediante agua caliente presurizada en ácido graso libre. El agua rompe simultáneamente los fosfolípidos y los glicéridos en fosfato, glicerol y ácidos grasos libres. Sin embargo, se sabe que los ácidos grasos libres son corrosivos y causan problemas en el procesamiento posterior. Por lo tanto, debe evitarse la formación de muchos ácidos grasos libres.

25 El documento EP2097496 desvela un proceso para la conversión directa de biomasa lipídica en un combustible de transporte. En este proceso, la biomasa lipídica que comprende glicéridos o materiales que producen triglicéridos se hidroliza térmicamente con agua líquida a aproximadamente 220-300 °C. Los glicéridos y otros componentes oleosos se descomponen totalmente en ácidos grasos libres y glicerol. Los ácidos grasos libres obtenidos se procesan adicionalmente en combustible para reactores, gasolina o diésel y el glicerol se utiliza como fuente de calor combustible en el proceso de tratamiento.

30 El documento US 2005/0113588 desvela un proceso para la transesterificación catalítica de aceite vegetal o animal que tiene una acidez libre en ésteres para su uso como combustibles. El aceite vegetal utilizado en el proceso se ha purificado hasta un contenido de fósforo residual inferior a 10 ppm.

35 El documento US 6127560 desvela un método para preparar ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos de aceite de soja mediante reacción de alcoholisis. El aceite de soja crudo utilizado en el método se ha desgomado y blanqueado para reducir la concentración de fosfolípidos en el aceite y para mejorar el color del aceite.

40 Ahmad Kalbasi-Ashtari et al., "Oat oil: Refining and stability", Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 54, n.º 8, páginas 305-307 desvela un método para el desgomado del aceite de avena, en cuyo método el aceite se calienta a 60 °C, se diluye con una cantidad igual de hexano y se mezcla con 1-2 % (peso/volumen) de solución de NaOH al 23,5 % y se centrifuga a una temperatura de 40 °C. El hexano se elimina de la mezcla en un evaporador rotatorio.

45 La técnica anterior proporciona medios para tratar la biomasa oleosa mediante conversión en ésteres o fraccionamiento en ácido graso libre. Sin embargo, sería preferente obtener un contenido de glicéridos para el aceite recuperado tan alto como sea posible debido a la naturaleza corrosiva de los ácidos grasos libres.

50 Por otra parte, los fosfolípidos problemáticos y otros lípidos complejos pueden eliminarse completamente mediante desgomado, lo que, sin embargo, reduce significativamente el rendimiento. Al desgomarse, el lípido complejo completo se elimina intacto, es decir, sin descomposición o descomposición estructural, reduciendo de este modo el rendimiento de material lipídico adecuado para la materia prima en la posterior producción de combustible. Por ejemplo, los fosfolípidos contienen normalmente dos ácidos grasos de cadena larga que se unen a la estructura del glicerol y son adecuados para la materia prima en la producción de combustible. Sigue existiendo la necesidad de recuperación de los componentes lipídicos lo más intactos posibles a partir de los fosfolípidos para mejorar la calidad general de la fracción oleosa utilizable recuperada.

Sumario de la invención

65 El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la eliminación eficaz de impurezas tales como metales y fósforo de los lípidos que se originan de materiales biológicos, especialmente sin reducir el rendimiento de

material glicerídico.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la eliminación eficaz de impurezas tales como metales y fósforo de materiales biológicos que comprenden cantidades elevadas de los mismos.

5 Sin embargo, otro objetivo de la presente invención es maximizar la calidad y la cantidad de los lípidos purificados que se van a obtener.

10 Y, sin embargo, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir lípidos adecuados para su uso en procesos de refinado catalítico para la producción de diversos componentes de hidrocarburos, biocombustible y diésel renovable.

15 Los fosfolípidos normalmente tienden a acumularse en la fase oleosa junto con los lípidos neutros, especialmente cuando se extrae biomasa vegetal o microbiana que contiene gran cantidad de fosfolípidos.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un tratamiento térmico suave del material lipídico junto con una cantidad adecuada de disolvente polar, tal como agua, y disolvente no polar, tal como heptano, es eficaz en la eliminación de impurezas de fósforo y metálicas para producir aceites purificados.

20 La hidrólisis de los lípidos es principalmente una función de la temperatura, el pH y el tiempo. Sorprendentemente, se descubrió que cuando los lípidos se diluyen en un disolvente no polar antes de someterlos a temperatura elevada esencialmente no se produce hidrólisis de los lípidos no polares. Sin embargo, la vecindad de la capa superficial agua-disolvente y, por lo tanto, la presencia de agua, aumentó el grado de hidrólisis de los fosfolípidos. Por lo tanto, en el método de la presente invención, las colas lipídicas no polares no se descomponen esencialmente en ácidos grasos libres, sino que simplemente permanecen en forma de glicérido. De este modo, se obtiene una hidrólisis selectiva de fosfolípidos que da como resultado un producto glicérido con un nivel bajo de fósforo y metales. El fósforo se recupera en forma de un fosfato metálico sólido y estos nutrientes beneficiosos pueden reciclarse de nuevo a, por ejemplo, cultivo de algas.

30 Los nutrientes, especialmente el fósforo, son un motivo de preocupación importante en el proceso propuesto de algas a biocombustible y la presente invención proporciona una manera eficaz de eliminar el fósforo del aceite sin una pérdida de las valiosas colas lipídicas.

35 En el método de la presente invención se evita la necesidad de un procesamiento previo o posterior para la eliminación de fosfolípidos antes de las etapas de refinado.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 muestra la calidad del lípido en el aceite de colza original antes del tratamiento y el aceite tratado a 230 °C con una relación variable de aceite/heptano.

Descripción detallada de la invención

45 La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de material lipídico renovable, más específicamente a un método para la purificación de material lipídico, en el que el aceite o lípido comprendido en dicho material lipídico proviene de material biológico. El aceite purificado obtenido mediante el método es adecuado para su uso en la producción de combustible.

50 Por el término "glicérido" se entiende ésteres formados a partir de glicerol y ácidos grasos también conocidos como acilgliceroles.

Por el término "renovable" se entiende aceite que se origina a partir de una fuente distinta del petróleo crudo, es decir, a partir de material biológico, tal como material vegetal, animal y/o microbiológico.

55 Más específicamente, la presente invención tiene por objeto la eliminación de impurezas de fósforo y metales a partir de material lipídico de manera que los acilgliceroles de los mismos permanezcan esencialmente intactos y haya muy poca pérdida de rendimiento en la fracción de aceite recuperada. La composición química de los acilgliceroles se mantiene en esencia, es decir, por ejemplo, los triacilgliceroles (TAG) no se convierten en ácidos grasos libres. Prácticamente, ninguna o solo una pequeña porción de los acilgliceroles presentes se modifica químicamente.

60 Por "lípido complejo" se entiende un material lipídico que contiene un elemento adicional además de C, H y O y/o que tiene un carbohidrato unido al lípido. Normalmente, estos elementos comprenden fósforo y nitrógeno. Los lípidos complejos son, por ejemplo, pero sin limitaciones, fosfolípidos, esfingolípidos y glicolípidos.

65 Por "material biológico" se entiende el material orgánico renovable que contiene aceite, grasas y/o lípidos en general, que pueden usarse para la recuperación de aceite. Esta expresión excluye los componentes oleosos del

aceite mineral en toda su forma u origen.

Por el término "lípidos" se entiende una sustancia grasa, cuya molécula contiene generalmente al menos en parte una cadena hidrocarbonada alifática, que se disuelve en disolventes orgánicos no polares pero es poco soluble en agua.

5 Los lípidos son un grupo esencial de moléculas grandes en células vivas. Los lípidos comprenden, por ejemplo, grasas, aceites, ceras, ésteres de cera, esteroides, terpenoides, isoprenoides, carotenoides, polihidroxialcanoatos, ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos, glicolípidos, esfingolípidos y acilglicerol, tales como monoglicérols (monoacilglicerol, MAG), diglicérols (diacilglicerol, DAG) o triglicérols (triacilglicerol, TAG). El término material lipídico significa además material que comprende un componente de aceite que puede separarse y recuperarse.

En las realizaciones de la presente invención, los lípidos que se van a tratar incluyen grasas, aceites, ceras y ácidos grasos y sus derivados que se pueden convertir en forma líquida en las condiciones de procesamiento utilizadas.

15 El método de tratamiento de acuerdo con realizaciones de la presente invención comprende al menos las siguientes etapas:

a. proporcionar material lipídico que comprende acilglicerol y impurezas de fósforo y al menos un disolvente no polar líquido añadido y al menos un disolvente polar líquido añadido a una zona de reacción por lo que se forma al menos un sistema de dos fases. Por tanto, el sistema de dos fases comprende una fase no polar y una fase polar.

b. Calentar dicho sistema de fases en la zona de reacción cerrada mezclando a una temperatura de 150 °C a 300 °C. El contenido de impurezas todavía es indeseablemente alto si la temperatura es menor de 150 °C y si la temperatura se eleva por encima de 300 °C, por ejemplo, los acilglicerol tienden a descomponerse. Preferentemente, la temperatura de tratamiento es de 160 °C a 260 °C, en la que se alcanza un contenido razonable de impurezas de metal y fósforo para aplicaciones de componentes de combustible y no tiene lugar ninguna descomposición esencial de los acilglicerol. El tratamiento se lleva a cabo a una presión en la que dichos disolventes están en estado subcrítico, preferentemente por debajo de 100 bares dependiendo de la presión de vapor de los disolventes seleccionados, hasta que la impureza de fósforo se elimina de la fase no polar.

c. Separar y recuperar de dicho sistema de fases dicha fase no polar, incluyendo el aceite purificado que comprende acilglicerol.

En realizaciones de la presente invención, el material lipídico que se va a tratar procede, preferentemente, de material biológico tal como de plantas, animales o microorganismos.

De acuerdo con una realización preferente, el material vegetal biológico es una planta de aceite vegetal. Preferentemente, el material lipídico que procede de estas plantas de aceite vegetal son aceites de semillas, aceites vegetales, aceites de frutos o aceites de pino. Más preferentemente, el material vegetal se selecciona de semilla de colza, canola, soja, palma, algodón, girasol, maíz, camelina, jatrofa, cáñamo y aceite de cocina usado. Los aceites vegetales contienen generalmente niveles bastante bajos de fosfolípidos, menos del 5 % en peso e impurezas metálicas menores que, por ejemplo, aceite de algas.

De acuerdo con otra realización preferente, el material procedente de animales comprende grasa animal, preferentemente, grasa animal fundida. La fusión puede hacer referencia a cualquier procesamiento de subproductos animales en materiales más útiles, o al menos a la fusión de tejido graso de todo el animal en grasas purificadas. Un proceso de fusión normalmente produce un producto graso tal como grasa amarilla, grasa blanca, sebo blanqueante o similar. La grasa animal en realizaciones de la presente invención se selecciona, preferentemente, de entre manteca sebo, mantequilla y/o grasa de vaca, de cerdo, de oveja, y/o e aves de corral.

De acuerdo con otra realización preferente, el material biológico se obtiene a partir de microorganismos. Los microorganismos preferentes son algas, tales como microalgas, bacterias, hongos, incluyendo hongos filamentosos y levaduras; más preferentemente algas y hongos, más preferentemente algas. Especialmente, la purificación de aceite de algas es un reto comparado con, por ejemplo, la purificación de aceite de semilla de colza debido al alto contenido de impurezas originales, pero sin embargo llevada a cabo con éxito mediante el método de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

60 Las algas más preferidas son microalgas capaces de incorporar un alto contenido de lípidos tales como géneros de microalgas comprendiendo *Achnantes*, *Amphiprora*, *Amphora*, *Ankistrodesmus*, *Attheya*, *Boeklovia*, *Botryococcus*, *Biddulphia*, *Brachiomonas*, *Bracteococcus*, *Carteria*, *Chaetoceros*, *Characium*, *Chlamydomonas*, *Cryptocodinium*, *Cryptomonas*, *Chlorella*, *Chlorococcum*, *Chrysosphaera*, *Coccochloris*, *Cocconeis*, *Cyclotella*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Ellipsoidon*, *Entomoneis*, *Euglena*, *Eremosphaera*, *Extubocellulus*, *Franceia*, *Fragilaria*, *Gleothamnion*, *Hantzschia*, *Haematococcus*, *Hormotilopsis*, *Hymenomonas*, *Isochrysis*, *Lepocinclis*, *Melosira*, *Minidiscus*, *Micractinium*, *Monallanthus*, *Monoraphidium*, *Muriellopsis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Navicula*, *Neochloris*,

5 *Nephroselmis, Nitzschia Ochromonas, Oedogonium, Oocystis, Papiliocellulus, Parachlorella, Pascheria, Pavlova, Peridinium, Phaeodactylum, Plankthothrix, Platymonas, Pleurochrysis, Pleurosigma, Porphyridium, Prymnesium, Pseudochlorella, Pyramimonas, Pyrobotrus, Radiosphaera, Rhodomonas, Rhodosorus, Sarcinoid, Scenedesmus, Schizochytrium, Scrippsiella, Seminavis, Skeletonema, Spirogyra, Stichococcus, Synedra, Tetradron, Tetraselmis, Thalassiosira, Trachyneis, Traustrochytrium, Trentepholia, Ulkenia, Viridiella y Volvox.*

10 Los microorganismos preferentes comprenden además cianobacterias y especialmente cianobacterias seleccionadas del grupo de entre *Agmenellum, Anabaena, Anabaenopsis, Arthrospira, Dermocarpa, Gleocapsa, Microcystis, Nodularia, Nostoc, Oscillatoria, Plectonema, Phormidium, Spirulina Synechococcus, Synechocystis y Xenococcus.*

15 Especies fúngicas preferentes son los géneros *Aspergillus, Mortierella, Chaetomium, Claviceps, Cladosporidium, Cunninghamella, Emericella, Fusarium, Glomus, Mucor, Paecilomyces, Penicillium, Pythium, Rhizopus, Trichoderma, Zygorhynchus, Humicola, Cladosporium, Malbranchea, Ustilago.* Las bacterias preferentes son las que pertenecen a los géneros *Acinetobacter, Actinobacter, Alcanivorax, Aerogenes, Anabaena, Arthrobacter, Bacillus, Clostridium, Dietzia, Gordonia, Escherichia, Flexibacterium, Micrococcus, Mycobacterium, Nocardia, Nostoc, Oscillatoria, Pseudomonas, Rhodococcus, Rhodococcobium, Rhodopseudomonas, Shewanella, Shigella, Streptomyces y Vibrio.*

20 Las levaduras oleaginosas preferentes son aquellas pertenecientes a los géneros *Clavispora, Deparyomyces, Pachysolen, Kluyveromyces, Galactomyces, Hansenula, Saccharomyces, Waltomyces, Endomycopsis, Cryptococcus,* tales como *Cryptococcus curvatus, Rhodosporidium,* tales como *Rhodospiridium toruloides, Rhodotorula,* tales como *Rhodotorula glutinis, Yarrowia,* tales como *Yarrowia lipolytica, Pichia,* tales como *Pichia stipitis, Candida,* tales como *Candida curvata, Lipomyces,* tales como *Lipomyces starkeyi* y *Trichosporon* tales como *Trichosporon cutaneum* o *Trichosporon pullulans* que fácilmente acumulan lípidos o se han modificado genéticamente para producir lípidos.

30 Existen al menos dos tipos de material lipídico que se utilizan, preferentemente, en el presente método. Uno es el aceite impuro que normalmente procede directamente de la biomasa y requiere purificación antes del procesamiento posterior. Los principales contaminantes son impurezas metálicas y fosfolípidos. El otro tipo es residuo o desecho que contiene aceite, es decir, un residuo o desecho oleoso de un proceso de purificación, tal como extracción en el que el material que todavía contiene aceite pero no puede reciclarse directamente y hay que retirarlo del proceso. Este material de desecho procede normalmente de procesos de extracción o purificación de aceite y contiene grandes cantidades de impurezas, tales como fósforo y metales, pero también material lipídico en forma de acilglicérols que pueden usarse como materia prima en la producción de combustible. El presente método es capaz de recuperar material lipídico puro del material de desecho oleoso e incrementar el rendimiento. Preferentemente, el material de desecho oleoso procede de un proceso de desgomado.

40 Dependiendo de la alimentación, el tratamiento comprende la recuperación de aceite de un residuo oleoso o la purificación de aceite de impurezas que residen en el mismo.

45 En la primera etapa del método de realizaciones de la presente invención se proporciona material de alimentación que contiene lípidos en una zona de reacción. La característica para este material de alimentación lipídico es que comprende acilglicérols e impurezas de fósforo. Además de estos componentes, el material lipídico contiene, preferentemente, otros glicéridos, más preferentemente, triacilglicérols (TAG), diacilglicérols (DAG), monoacilglicérols (MAG) y, posiblemente, algunos ácidos grasos libres. La cantidad de glicéridos y ácidos grasos libres depende del origen del aceite.

50 El material lipídico que se va a tratar puede ser también sólido o semisólido, tal como grasas. Con el fin de realizar un tratamiento eficaz, el aceite que se va a purificar debe ser fácilmente soluble en el disolvente no polar a la temperatura y presión de procesamiento. El aceite purificado se recupera disuelto en el disolvente no polar. Las impurezas se eliminan de la fase no polar junto con la fase polar o como sólido.

En una realización preferente, las impurezas de fósforo proceden de lípidos complejos.

55 Los lípidos complejos contenidos en el material de alimentación de lípidos comprenden, preferentemente, fosfolípidos. Puede comprender además esfingolípidos y/o glicolípidos. Estos lípidos son la principal fuente de impurezas de fósforo, metales y/o nitrógeno en los aceites vegetales. La cantidad de fosfolípidos es, especialmente alta cuando se usa aceite crudo de algas como alimentación de lípidos.

60 En una realización preferente, el material de alimentación de lípidos contiene al menos 1 % en peso de fosfolípidos.

En otra realización, el material de alimentación de lípidos contiene al menos 10 % en peso de fosfolípidos.

En aún otra realización, el material de alimentación de lípidos contiene al menos 50 % en peso de fosfolípidos.

65 La cantidad de fosfolípidos en el material de alimentación de aceite crudo de algas puede ser incluso de hasta 90 %

en peso del aceite en el mismo.

5 El aceite de algas que se va a purificar puede contener además carbohidratos, proteínas, ácidos nucleicos, residuos sólidos, sales clorofilas y otros pigmentos. Además, dicho aceite de algas puede contener humedad procedente, por ejemplo, de agua de mar que puede transportar impurezas.

De acuerdo con una realización, el material lipídico que se va a tratar se purifica antes del tratamiento mediante desgomado con agua para recuperar la lecitina valiosa.

10 Junto con la alimentación de lípidos, al menos un disolvente líquido no polar y al menos un disolvente polar líquido se añaden a dicha zona de reacción junto con el material de alimentación de lípidos. Juntos, todos estos componentes forman al menos un sistema de dos fases, que incluye una fase polar tal como una fase acuosa, y una fase oleosa no polar.

15 En una realización cuando está presente un residuo oleoso del proceso de desgomado, emerge una fase adicional y se forma un sistema de tres fases que incluye una fase de gomas sólidas, una fase polar y una fase no polar.

20 En una realización preferida, el material lipídico se diluye primero mediante el disolvente no polar y posteriormente se añade disolvente polar a esta mezcla. El disolvente no polar disuelve fácilmente el aceite neutro presente en el material lipídico y, por lo tanto, evita la hidrólisis del mismo cuando se añade el disolvente polar.

25 Los disolventes no polares adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención son disolventes orgánicos no polares. El disolvente no polar es, preferentemente, capaz de disolver el aceite neutro comprendido en el material de alimentación lipídico y producido durante el tratamiento en hidrólisis de los componentes más polares, más preferentemente disolver el aceite esencialmente completamente. Se prefiere además que dicho disolvente no polar sea, más preferentemente esencialmente totalmente inmiscible con el disolvente polar que permite la hidrólisis solamente en la interfase. La miscibilidad con una fase polar produce una pérdida de rendimiento y posibles dificultades en la separación de fases. Los disolventes que cumplen estos criterios comprenden alcanos alifáticos o cíclicos de C₃-C₂₀ o mezclas de los mismos. Preferentemente, los alcanos de C₅-C₁₆ o mezclas de los mismos se usan debido a su presión de vapor adecuada, lo que permite separar el disolvente del material lipídico de manera más eficiente. Los alcanos más preferentes comprenden hexano, heptano u octano o mezclas de los mismos. Una solución favorable es proporcionar, como disolvente no polar, un producto de alcano producido en la misma instalación de fabricación, o, de otro modo, fácilmente disponible en la planta.

35 De acuerdo con una realización preferente, el disolvente no polar es un producto del proceso de hidrodeshidrogenación, por ejemplo, un producto obtenido a partir del posterior proceso de hidrodeshidrogenación después de la purificación del aceite, por lo que puede utilizarse una corriente de reciclado.

40 De acuerdo con una realización, puede usarse una mezcla de alcanos adecuados para el refinado del aceite y diferentes fracciones de destilación de gasolina. Preferentemente, estas fracciones contienen hexano, heptanos, octano o mezclas de los mismos. Un ejemplo para un disolvente adecuado preferente son fracciones de destilación de petróleo de refinería como mezclas de disolventes de hidrocarburos libres aromáticos o aromáticos reducidos tales como NESSOL LIAV 110 (p.e. 85-110 °C, disponible en Neste Oil), LIAV 230 (p.e. 175-225 °C, disponible en Neste Oil) y similares. NESSOL es una marca registrada de Neste Oil Oyj, Finlandia.

45 En el método de acuerdo con realizaciones de la presente invención, la relación entre dicho material lipídico y dicho disolvente no polar es, preferentemente, menor que 10:1, que es económicamente ventajoso. La proporción es, más preferentemente, menor que 1:1, para conservar eficientemente el aceite glicérido, más preferentemente, inferior a 1:5, lo más preferentemente 1:10, con el fin de prevenir eficazmente que los triacilglicéridos u otro aceite glicérido neutro se descompongan e hidrolizen.

50 El disolvente polar que se va a añadir es, preferentemente, un disolvente capaz de funcionar como medio vehículo para el grupo polar de dicho lípido complejo. Sin quedar ligados a teoría alguna, se ha descubierto que es ventajoso para el proceso que exista una clara interfase entre la fase no polar y la fase polar, lo que permite transiciones de fase más eficientes de las impurezas. Por ejemplo, en el caso del fosfolípido como lípido complejo, la molécula contiene una cola hidrófoba, es decir, cola de hidrocarburo de ácido graso largo y una cabeza hidrófila, es decir, un grupo fosfato cargado negativamente y, posiblemente, otros grupos polares. La cola hidrófoba no cargada es dirigida hacia la fase del disolvente no polar, mientras que la cabeza hidrófila polar de la molécula es atraída por el disolvente polar. Normalmente, cuando se colocan en agua, por ejemplo, los fosfolípidos forman diversas estructuras dependiendo de las propiedades específicas del fosfolípido.

60 En una realización preferente, el disolvente polar comprende agua o, más preferentemente, es agua. Esta es la opción más económica. Sin embargo, una mezcla de agua y un alcohol fácilmente soluble en agua es ventajosa en algunos casos debido al aumento de la capacidad del disolvente para eliminar otras impurezas de aceite, tales como carbohidratos. De manera más preferente, el alcohol se selecciona de entre metanol, etanol y una mezcla de los mismos. La adición de ácidos orgánicos que se considera que acidifican eficazmente la fase polar es ventajosa en

algunos casos. La hidrólisis se refuerza en condiciones ácidas, pero las condiciones demasiado ácidas dan como resultado una hidrólisis no deseada de los triglicéridos. El pH de la fase polar está, preferentemente, entre 3 y 10.

5 En el método de acuerdo con realizaciones de la presente invención, la relación entre la cantidad combinada de dicho material lipídico y dicho disolvente polar es, preferentemente, mayor que 1:10 con el fin de asegurar un buen contacto con la fase no polar. La relación es, más preferentemente, mayor que 1:5 para permitir una mezcla eficaz de las dos fases, lo más preferentemente igual o mayor que 1:1, lo más preferentemente 5: 4 o incluso tal como 10:1. Una relación de disolventes baja es ventajosa para evitar un gran volumen de recirculación.

10 En la primera etapa del método de acuerdo con realizaciones de la presente invención, se proporcionan todos los componentes a la zona de reacción que reside en un entorno cerrado, tal como un reactor capaz de resistir las condiciones de reacción requeridas.

15 En la segunda etapa, el sistema de fase formado se calienta en esta zona de reacción cerrada con mezclado, preferentemente mezclado constante. La temperatura debe ser cuidadosamente controlada y mantenida entre aproximadamente 150 °C y 300 °C, preferentemente de 160 °C a 260 °C, para asegurar que, por otra parte, se produce un grado mínimo de descomposición o pirólisis en el extremo superior, lo que permite la conservación de acilglicérols, tales como TAG, intactos y, por otro lado, se obtiene la eliminación eficaz de impurezas. La presión que se acumula en este sistema cerrado depende de la temperatura de tratamiento elegida y del aceite y disolventes suministrados. Normalmente, la presión es tal que los disolventes están en la etapa subcrítica dependiendo de la naturaleza de los disolventes usados. Preferentemente, la presión es inferior a 100 bares, dependiendo de la presión de vapor de los disolventes seleccionados. El mezclado constante es altamente ventajoso para asegurar un buen contacto interfacial entre las dos fases y los materiales disueltos en las mismas. Durante la mezcla constante a la temperatura y presión elegidas, el grupo polar del lípido complejo se desprende esencialmente de la parte no cargada.

20 El límite inferior de la temperatura de tratamiento es, preferentemente, mayor de 165 °C debido a una purificación mejorada y a una separación incrementada de fosfolípidos. Más preferentemente, el límite inferior es 180 °C debido a la separación aumentada de los metales, tales como Ca.

30 De manera más preferente, el límite inferior es de al menos 190 °C para mejorar la separación del grupo cargado del fosfolípido, tal como 200 °C. Hasta cierto punto, la temperatura de tratamiento depende del origen del material oleoso. La purificación del aceite es una función tanto del tiempo como de la temperatura residente.

35 De acuerdo con una realización preferente, 30 minutos a 230 °C mezclando eliminará más del 99,8 % de fósforo del aceite.

40 El límite superior de la temperatura de tratamiento es, preferentemente, inferior a 300 °C debido a una mayor descomposición del TAG que tiene lugar a temperaturas más altas. Más preferentemente, el límite superior es inferior a 265 °C, preferentemente inferior a 250 °C, debido al aumento de la presencia de reacciones secundarias no deseadas a temperaturas más altas. De manera más preferente, el límite superior es inferior a 240 °C debido a un control más fácil de la presión a temperaturas más bajas, tales como menos de 230 °C. Hasta cierto punto, la temperatura de tratamiento depende del origen del material lipídico. Puede seleccionarse cualquier combinación de los intervalos de temperatura de tratamiento como se ha definido anteriormente, dependiendo de los efectos que se desean.

45 En una realización preferente, la temperatura en la segunda etapa es de 210 °C a 230 °C para un rendimiento óptimo.

50 Además, la selección de la temperatura o el intervalo de temperaturas óptimas depende no solo del rendimiento máximo de TAG o la pureza del fósforo que es posible obtener, sino también en el uso posterior del aceite. Por ejemplo, si el uso adicional se encuentra en el proceso de refinado catalítico de biocombustible, establece los criterios para el veneno del catalizador, es decir, contenido de metal y fósforo. No es necesario optimizar el proceso más allá de alcanzar valores suficientemente bajos. Además, la calidad del lípido recuperado, tal como el contenido de TAG, por ejemplo, varía dependiendo de los parámetros de procesamiento utilizados.

55 En una realización preferente, la temperatura en la segunda etapa es de 200 °C a 260 °C con la condición de que dicho aceite procede de algas.

60 En otra realización preferente, la temperatura en la segunda etapa es de 185 °C a 230 °C con la condición de que dicho aceite proceda de grasa de planta vegetal.

65 La presión durante el tratamiento se eleva debido al aumento de temperatura como es típico en recipientes o reactores a presión cerrados. La presión de tratamiento depende de la temperatura seleccionada, de los disolventes seleccionados, es decir, de los puntos de ebullición y las presiones de vapor de los mismos y del volumen muerto del reactor. Un experto puede determinar el valor de la presión basándose en el cálculo teórico usando estos

parámetros. En un modo de operación por lotes, normalmente, aproximadamente el 65 % es el volumen efectivo, mientras que aproximadamente el 35 % es volumen muerto. Preferentemente, los disolventes se eligen con la condición de que al menos el 95%, preferentemente el 98 %, más preferentemente el 99 %, de los mismos están en fase líquida. Un intervalo de presión preferente es de 2 a 100 bares, más preferentemente de 5 a 80 bares, lo más preferentemente de 10 a 70 bares, tal como de 20 a 60 bares.

Durante la etapa de tratamiento térmico, la mezcla es, preferentemente, lo suficientemente eficiente para proporcionar una mezcla eficaz de las dos fases y para permitir un buen contacto interfacial entre la fase polar y la fase no polar y los materiales disueltos en las mismas. La mezcla eficaz es, preferentemente, tal que permite que los lípidos complejos migren hacia el disolvente polar y potencia la eliminación del fósforo. De acuerdo con una realización preferente, la mezcla se lleva a cabo utilizando una eficiencia de la mezcla de hasta aproximadamente 500 rpm para un litro de agua durante 30 minutos, más preferentemente durante 20 minutos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, En la segunda etapa del método, el sistema de al menos dos fases comprende además impurezas sólidas o se forma un residuo en fase sólida. Durante la mezcla de los componentes proporcionados o el tratamiento térmico a presión elevada y mezcla constante, se forma una fase sólida. La formación de la fase sólida depende del origen del material oleoso y de la cantidad de impurezas. Especialmente, cuando el aceite crudo de algas debe purificarse, el aceite contiene con frecuencia cantidades considerables de fosfolípidos que dan lugar a grandes cantidades de impurezas de fósforo e impurezas metálicas. Durante la separación de los componentes polares y no polares, a menudo se precipita un residuo sólido que contiene, por ejemplo, sales escasamente solubles. Por ejemplo, la colza solo produce residuos modestos debido al bajo contenido de impurezas, mientras que el aceite de algas produce una cantidad pronunciada de residuos debido al alto contenido de impurezas. Este residuo de fase sólida puede residir en la fase polar o en la fase no polar, o ambas fases posibles tienen algún residuo. De este modo, una fase sólida distinta se separa de dicho sistema formando dicha tercera fase. Especialmente cuando la mezcla tratada se enfría antes de retirar del reactor, el sólido precipitado emerge durante el enfriamiento. Ocasionalmente, el precipitado sólido se forma ya en la zona de temperatura elevada, ya que se puede observar algún taponamiento de los filtros después del tratamiento.

El aceite, tal como aceite de colza, que se origina de aceites vegetales que contienen cantidades relativamente pequeñas de fosfolípidos en comparación con, por ejemplo, aceites de algas, también son menos difíciles de purificar. Los cationes mono y divalentes que residen o se transportan junto con fosfolípidos pueden eliminarse eficazmente mediante el tratamiento según realizaciones de la presente invención en comparación con, por ejemplo, métodos de desgomado tradicionales. Las impurezas metálicas tienden a acumularse en los aceites de algas, haciendo que la purificación sea más difícil. Se observa una disminución marcada en el contenido de metal durante la purificación usando un método de acuerdo con una realización de la presente invención.

Después del tratamiento térmico a presión elevada y mezclado constante, la fase no polar formada que incluye el aceite purificado se recupera en la tercera etapa del presente método. Esta fase contiene el aceite purificado disuelto en el disolvente no polar. La fase no polar puede separarse de la fase polar y la posible fase sólida mediante métodos generalmente conocidos, tales como sedimentación, decantación o centrifugación. Si hay residuos sólidos en la fase polar o no polar pueden separarse y recogerse mediante filtración o centrifugación. Preferentemente, el residuo en fase sólida se separa mediante centrifugación.

Además de las etapas previas, el presente método comprende, preferentemente, además una etapa para separar dicho aceite purificado de dicho disolvente no polar de la fase no polar. Más preferentemente, la separación se lleva a cabo por evaporación.

De acuerdo con una realización preferente, el disolvente no polar usado se recicla de nuevo a la primera etapa después de la separación y recuperación del componente de aceite purificado.

De acuerdo con otra realización preferente, el disolvente polar usado se recicla de vuelta a la primera etapa después de la separación y recuperación del mismo.

La ventaja más sorprendente del presente método se observa al analizar los aceites purificados, separados y recuperados. Los resultados muestran que se mantiene una excelente calidad lipídica durante el tratamiento. Solo una cantidad menor de TAG u otros glicéridos, tales como DAG o MAG, se han hidrolizado o convertido en ácidos grasos libres. Específicamente, un contenido muy bajo de fósforo de los aceites que provienen de algas sugiere que la recuperación con éxito de lípidos neutros es posible a partir de lípidos complejos eliminados de otra manera totalmente en la purificación tradicional. La parte neutra de los lípidos complejos se recupera en la fase oleosa no polar y aumenta el rendimiento en aceite.

En una realización preferente, se elimina aproximadamente el 99 %, preferentemente más del 99,5 %, más preferentemente aproximadamente el 99,8 % del fósforo del aceite de algas que contiene originalmente aproximadamente 6000 ppm de fósforo.

El material lipídico que se va a tratar puede comprender además nutrientes tales como nitrógeno, potasio y/o fósforo, tales como nutrientes procedentes del cultivo de algas y transportados durante la recolección y posible extracción en el aceite bruto de algas. Estos se pueden recuperar generalmente de la fase polar después del tratamiento con este método.

5 De acuerdo con una realización preferente, la fase sólida formada se recicla para cultivar como nutriente, por ejemplo, al cultivo de algas después de la separación y recuperación de la misma. Los residuos de carbohidratos y proteicos del petróleo crudo se disuelven normalmente en la fase polar.

10 Utilizando un método de acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de metal de los lípidos purificados o la mezcla de lípidos se reduce en aproximadamente una vigésima o incluso una centésima parte del contenido en lípidos originalmente. El producto lipídico obtenido contiene una cantidad claramente reducida de metales o sales metálicas. Las impurezas metálicas pueden comprender Al, Ca, Mg, Fe, Cr, Cu, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, V, Zn, que son perjudiciales para, por ejemplo, e refinado de aceite catalítico. De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, el contenido total de metales disminuye, preferentemente, de varios miles de ppm a intervalos razonables, tales como unos pocos cientos de ppm para algas de agua salada cultivadas autotróficamente, o menos de 20 ppm, preferentemente menos de 10 ppm, más preferentemente incluso menos de 5 ppm, para especies cultivadas heterotróficamente, aceite vegetal o de plantas o grasa animal dependiendo de la temperatura y la combinación de disolventes utilizados.

20 En el presente método, la cabeza polar que contiene fósforo y nitrógeno de los fosfolípidos se elimina selectivamente del material lipídico o aceite que se va a purificar dejando los valiosos componentes de ácidos grasos en el aceite en forma de DAG o MAG, minimizando la formación de ácidos grasos libres. Al mismo tiempo, esta separación ha mostrado un efecto mínimo sobre las cantidades de MAG, DAG y especialmente TAG que residen en la fase no polar después del tratamiento. Sin quedar ligado a teoría alguna, parece que los métodos de acuerdo con realizaciones de la presente invención son capaces de hidrolizar selectivamente la cabeza de fósforo de los fosfolípidos, pero no hidrolizar los ácidos grasos de los TAG, DAG y MAG, minimizando de este modo la formación de ácidos grasos libres. El presente método es simultáneamente capaz de eliminar el fósforo mediante hidrólisis selectiva y metales a partir de material lipídico.

30 El tratamiento del presente método se puede llevar a cabo a escala industrial en modo continuo, contra corriente o de forma concurrente, modificando los detalles del aparato y del proceso que está dentro de la competencia de un experto en la materia.

35 En una realización, el aceite purificado en el disolvente no polar se usa como una mezcla para procesos de refinado catalítico de biocombustibles.

Una ventaja adicional en el método de acuerdo con las realizaciones de la presente invención es que cualquier aceite puede tratarse a temperatura elevada para eliminar impurezas de fósforo y metales. La dilución mediante un disolvente no polar suprime o previene eficazmente la hidrólisis de lípidos o aceite.

45 Un aspecto adicional de las realizaciones de la presente invención proporciona el uso del aceite purificado obtenido mediante el método descrito anteriormente para la producción de componentes de biodiésel, diésel renovable, combustible para reactores, gasolina o aceite base. Preferentemente, el método de acuerdo con una realización de la invención se utiliza para purificar aceite procedente de algas autotróficas. Además, el método según una realización de la invención se usa, preferentemente, para purificar el aceite procedente de semillas de colza, organismos heterotróficos, soja o grasa animal.

50 La invención y sus realizaciones se ilustran adicionalmente con ejemplos, pero no se limitan a los mismos.

Ejemplos

55 El reactor de presión utilizado para los experimentos fue de Parr Instruments, modelo 4843. El heptano era n-heptano con una pureza del 99 % (de J. T. Baker), el etanol era desnaturalizado y tenía una pureza del 99,5 % (ETAX Ba, Altia).

60 El cromatógrafo de gases (GC) utilizado en el análisis fue un 6890N de Agilent Technologies y el analizador de plasma acoplado a iones (ICP) fue un Optima 7300 DV de Perkin Elmer. La cromatografía de permeación en gel (GPC) se realizó con una HPLC de Waters completada con tres columnas de GPC (Agilent Plgel 500, 100, 50 A, 5 µm, 7,8 mm x 300 mm), un detector UV (Waters 2996) y un detector RI (Waters 2414). El análisis IR se realizó con un Nicolet Avatar 360 FT-IR (Nicolet).

Ejemplo 1

65 El aceite de colza (Raisio) se purificó diluyéndolo con heptano en una proporción de 1:3 y lavando esta solución de aceite-heptano con igual cantidad de agua agitando estos componentes en un reactor a presión. En otras palabras,

se mezcló una mezcla de 40 g de aceite de colza, 120 g de heptano y 160 g de agua destilada con un mezclador de cuchillas en un reactor de presión de 1 litro usando una eficiencia de la mezcla de 500 rpm a diversas temperaturas durante 30 minutos. Posteriormente, las fases se separaron por centrifugación. La fase no polar superior se recogió y el disolvente heptano se evaporó de la misma en un evaporador rotatorio para recuperar el componente de aceite purificado.

La cantidad total de ácidos grasos libres en el aceite se determinó mediante GC antes y después del tratamiento descrito y después de la saponificación y metilación de lípidos requerida para la preparación de la muestra de GC. La eliminación de impurezas de fósforo y metálicas de los aceites se analizó mediante ICP. El perfil lipídico se analizó mediante GPC. Los sólidos recuperados y separados se analizaron mediante IR después del secado.

El aceite de colza se purificó con el tratamiento de lavado descrito a 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C y 230 °C.

Las impurezas medidas de los aceites no tratados y purificados se presentan en la Tabla 1.

La cantidad de impurezas en el aceite disminuyó notablemente en el tratamiento. El calentamiento a 230 °C purificó el aceite hasta el punto en que la cantidad de todas las impurezas medidas era inferior a 1 ppm. Solo el 11 % de los triacilglicerol (TAG) se sometió a hidrólisis y el aceite purificado contenía solo 4,5 % de ácidos grasos libres (AGL). Se puede separar un residuo sólido pardo mediante centrifugación. El residuo contenía fosfatos y metales. La fase sólida y la fase acuosa estaban libres de ácidos grasos basándose en el análisis IR después de un lavado con heptano. En otras palabras, todos los ácidos grasos se recuperaron en la fase de heptano.

Este ejemplo indica que el aceite de colza se purifica eficazmente con el tratamiento térmico usando heptano y agua con solo una hidrólisis baja de TAG.

Tabla 1.

		Aceite de colza original	Aceite tratado a 190 °C	Aceite tratado a 200 °C	Aceite tratado a 210 °C	Aceite tratado a 220 °C	Aceite tratado a 230 °C
TAG	% en peso	95,2	91,3	91,3	90,6	84,5	84,9
DAG	% en peso	2,9	3,9	4,2	4,5	9,1	9,2
MAG	% en peso	< 0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4
AGL	% en peso	1,4	1,6	1,9	1,9	4	4,5
Oligómeros lipídicos	% en peso	0,4	3,1	2,5	2,8	2	1,1
P	mg/kg	264	17	2	1,3	1	< 0,6
Ca	mg/kg	209	22	0,8	0,6	0,9	< 0,1
Mg	mg/kg	49,6	1,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Fe	mg/kg	15	4,3	0,4	0,3	0,3	< 0,1
Na	mg/kg	< 0,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 0,5

Los valores marcados con menos de (<) un valor significan que la impureza estaba por debajo del límite de detección.

Ejemplo 2

El tratamiento para el aceite de colza descrito en el Ejemplo 1 se realizó a 230 °C variando las relaciones aceite-heptano. El tratamiento se realizó a relaciones de aceite-heptano de 1:3, 1:1 y 3:1. La mezcla de aceite-heptano tenía una masa de 160 g. La cantidad de agua utilizada fue igual a la fase de aceite no polar-heptano. El ensayo se realizó con una relación de aceite-heptano de 1:3 pero con 5 % en peso de agua. Los resultados se presentan en la Tabla 2 y la Figura 1.

El resultado muestra que el aceite diluido con la mayor cantidad de disolvente no polar se hidrolizó al menos en el tratamiento. Cuando el aceite tratado se diluyó en tres partes de heptano, la disminución del contenido de TAG fue de solo un 11 %. Cuando el aceite contenía 25 % de heptano, más de la mitad de los TAG (54 %) seguían sin hidrolizarse. Al disminuir la cantidad de agua de 50 % en peso a 5 % en peso hubo ligeramente más TAG no hidrolizados, sin embargo, solo quedaba ligeramente más fósforo (1,1 ppm) en el aceite.

Este ejemplo indica que el disolvente no polar protege el aceite no polar de la hidrólisis. La purificación en relación con fósforo y metales fue similar en todos los tratamientos a 230 °C. En otras palabras, es beneficioso diluir el aceite en un disolvente no polar cuando no se desea la hidrólisis del aceite y al purificar aceites ricos en TAG.

Este ejemplo demuestra que cuando se requiere un producto rico en TAG, es necesario un tratamiento de purificación con el aceite diluido en disolvente no polar para evitar la hidrólisis mayor de los lípidos.

La Tabla 2 muestra los resultados para el aceite de colza tratado a 230 °C con diferentes diluciones en heptano.

5

Tabla 2.

		Aceite de colza original	Aceite/hept/agua 1:3:4	Aceite/hept/agua 1:1:2	Aceite/hept/agua 3:1:4	Aceite/hept/agua 1:3:0,2
TAG	% en peso	95,2	84,9	64,9	53,9	87,8
DAG	% en peso	2,9	9,2	19,9	24,5	7,4
MAG	% en peso	< 0,1	0,4	2,2	3,8	0,2
AGL	% en peso	1,4	4,5	11,4	16,3	3,2
Oligómeros lipídicos	% en peso	0,4	1,1	1,6	1,6	1,5
P	mg/kg	264	< 0,6	1,1	0,9	1,1
Ca	mg/kg	209	< 0,1	0,3	< 0,3	< 0,3
Mg	mg/kg	49,6	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Fe	mg/kg	15	< 0,1	1,1	0,8	0,4
Na	mg/kg	< 0,5	< 0,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0

La Figura 1 muestra las clases de lípidos en el aceite de colza original y el aceite tratado a 230 °C con una relación aceite/heptano diferente.

10

Ejemplo 3

El aceite de *Nannochloropsis*, extraído de la biomasa húmeda a 100 °C con heptano y etanol (3:1), se trató mediante su dilución con heptano a una relación de 1:3 y tratando esta solución de aceite-heptano con una solución de agua-etanol (1:3) de igual masa en un reactor a presión agitada a una temperatura establecida. En otras palabras, se mezcló una mezcla de 40 g de aceite, 120 g de heptano, 40 g de etanol y 120 g de agua destilada en un reactor a presión de 1 litro (mezclando a 500 rpm) a una temperatura establecida durante 60 minutos. Después de esto las fases se separaron mediante centrifugación. Se recogió la fase no polar superior y el disolvente se evaporó en evaporador rotatorio para recuperar el aceite purificado.

15

20

Los ácidos grasos totales de aceite antes y después del tratamiento se determinaron mediante CG después de la saponificación lipídica y la metilación. Las impurezas de los aceites se analizaron con análisis ICP. El perfil lipídico se analizó mediante análisis GPC. Los sólidos separados se analizaron mediante IR después de secar.

25

Este aceite se purificó con el tratamiento descrito a 200 °C y 225 °C.

Las impurezas de los aceites originales y purificados se presentan en la Tabla 3.

30

El nivel de fósforo y metales disminuyó significativamente en los tratamientos por encima de 200 °C. En el lavado a 200 °C, el contenido de fósforo del aceite disminuyó en un 65 %, el magnesio en un 96 %, el sodio en un 92 % y el calcio en un 96 %. En el lavado a 225 °C, el contenido de fósforo del aceite disminuyó en un 99,5 %, el magnesio en un 99,9 %, el sodio en un 99,5 % y el calcio en un 99,9 %.

35

Este ejemplo indica que el aceite se purifica de fósforo y minerales calentando el aceite a temperaturas por encima de 200 °C, preferentemente por encima de 225 °C junto con un disolvente polar, tal como agua o mezcla de agua-EtOH.

40

El sólido que se separa en el tratamiento a 200-225 °C se analizó para contener fosfatos metálicos y se encontró que era valioso para reciclar de nuevo al cultivo.

La Tabla 3 muestra los resultados del análisis del aceite de *Nannochloropsis* original y tratado

Tabla 3.

		Aceite original	Aceite tratado a 200 °C	Aceite tratado a 225 °C
P	mg/kg	6000	1550	31,4
Mg	mg/kg	1620	49	1,1
Na	mg/kg	1640	208	8

Ca	mg/kg	1040	27	0,8
----	-------	------	----	-----

Ejemplo 4

- 5 El mismo aceite de *Nannochloropsis* que en el Ejemplo 3 se trató a 230 °C diluido en heptano (relación aceite-heptano de 1:3). El experimento se realizó como en el Ejemplo 3 con la diferencia de que en el disolvente polar (en el Ejemplo 3 agua y EtOH) se varió en los diferentes experimentos para que contuviera (1) agua, (2) agua EtOH (3:1), (3) agua con pH ácido (2,6) y (4) agua con pH básico (9,5). La Tabla 4 muestra los resultados del análisis del aceite de *Nannochloropsis* original y tratado.
- 10 Las impurezas se redujeron muy significativamente en todos los tratamientos. Se pueden observar diferencias muy pequeñas en el nivel de impurezas, disminuyendo la cantidad de agua, añadiendo alcohol o ajustando el pH de la fase acuosa. El menor contenido de fósforo (11,1 ppm) se obtuvo con agua ácida. El contenido de fósforo del aceite se redujo de este modo en un 99,8 %.
- 15 Este ejemplo indica que el aceite de algas puede purificarse eficazmente por tratamiento térmico diluido en heptano y con una fase de disolvente polar presente durante el tratamiento.

Tabla 4.

		Aceite original	Aceite tratado en heptano con agua	Aceite tratado en heptano con 10 veces menos agua	Aceite tratado en heptano con agua/EtOH (3:1)	Aceite tratado en heptano con agua a pH 2,6	Aceite tratado en heptano con agua a pH 9,5
P	mg/kg	6000	16,9	16,9	19	11,1	14,9
Mg	mg/kg	1620	1	1,7	3	< 0,3	0,4
Na	mg/kg	1640	4,3	7,9	10	3,1	3
Ca	mg/kg	1040	1,1	2,3	2,3	1,3	0,8

20 **Ejemplo 5**

Los aceites de *Nannochloropsis* extraídos con hexano se trataron a 230 °C diluidos en heptano (1:2) con agua añadida (relación aceite-heptano-agua de 1:2:1) como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 5.

- 25 El nivel de fósforo disminuyó significativamente a 4 ppm. También el nivel de sodio, magnesio y calcio se redujo efectivamente en el aceite. Este ejemplo indica que el tratamiento térmico con agua es muy eficaz para la purificación de aceite de algas.

Tabla 5.

		Aceite original	Aceite tratado con heptano y agua a 230 °C
P	mg/kg	584	4
Na	mg/kg	483	1,1
Ca	mg/kg	19,2	2,2
Mg	mg/kg	219	0,7

Ejemplo 6

- 35 El aceite extraído de *Dunaliella* de biomasa de algas secas con heptano a 160 °C se purificó con el tratamiento descrito en el Ejemplo 3 a 200 °C y a 220 °C. Las impurezas de los aceites originales y purificados se presentan en la tabla 6.

Las impurezas del aceite de *Dunaliella* disminuyó notablemente. El nivel de fósforo disminuyó e un 66 %, el magnesio, el sodio y el calcio en más del 95 % en el tratamiento a 200 °C. A 220 °C, el contenido de fósforo disminuyó en un 97 %.

El aceite de algas de la cepa *Dunaliella* se purifica significativamente mediante este tratamiento térmico. Los mejores resultados se obtienen a una temperatura de 220 °C o superior.

45

Tabla 6.

		Aceite original	Aceite tratado a 200 °C	Aceite tratado a 220 °C
P	mg/kg	178	61	4,9
Na	mg/kg	308	2	1,2

ES 2 641 494 T3

Ca	mg/kg	108	5	1,8
Mg	mg/kg	136	< 1	0,3

Ejemplo 7

5 La biomasa bacteriana seca de *Rhodococcus* se extrajo con heptano a 100 °C. El aceite extraído era, sin embargo, bastante rico en fósforo, sodio, magnesio y otros minerales.

Este aceite se purificó diluyéndolo con heptano en una relación de 1:3 y tratando esta solución de aceite-heptano con una solución de agua-etanol (1:3) a 200 °C como se describe en el Ejemplo 3.

10 Las impurezas en el aceite original y el aceite tratado se presentan en la tabla 7.

15 Las impurezas disminuyeron significativamente en el lavado a 200 °C; el fósforo disminuyó un 96 %. También disminuyeron en el proceso el magnesio (disminución del 88 %), el sodio (disminución del 98 %) y el calcio (disminución del 71 %). La composición lipídica no cambió esencialmente de la del aceite original extraído. Solo se detectó una hidrólisis menor del aceite a 200 °C.

20 Este ejemplo indica que el aceite bacteriano con niveles altos de impurezas de fósforo y metales se purifica significativamente tratando el aceite diluido en un disolvente no polar con un disolvente polar que contiene agua a una temperatura elevada de 200 °C o superior.

Tabla 7.

		Aceite original	Aceite tratado a 200 °C
TAG	% en peso	80,4	76,6
DAG.	% en peso	5	7,4
MAG	% en peso	0,8	0,8
AGL	% en peso	3,2	4,5
oligómeros lipídicos	% en peso	10,6	10,6
P	mg/kg	569	21
Mg	mg/kg	122	15
Na	mg/kg	651	16
Ca	mg/kg	21	6

Ejemplo 8

25 La grasa animal (Griffin Industries Inc.) se diluyó con heptano (relación aceite-heptano DE 1:3) y con agua como disolvente polar a 200 °C y 240 °C. El tratamiento se realizó como se describe en el Ejemplo 1.

Las impurezas en los aceites originales y tratados se presentan en la tabla 8.

30 El tratamiento con agua añadida a 200 °C y 240 °C redujo significativamente el contenido de impurezas en el producto de grasa animal. El fósforo se redujo a 6,3 ppm a 200 °C y estaba por debajo del límite de detección a 240 °C. La grasa animal tratada a 240 °C tenía la mayor parte (62 %) de los TAG sin hidrolizar.

35 Este ejemplo indica que la grasa animal puede tratarse térmicamente junto con agua para reducir significativamente el contenido de fósforo y metales en el producto graso.

Tabla 8.

		Grasa animal original	Grasa animal tratada con heptano y agua a 200 °C	Grasa animal tratada con heptano y agua a 240 °C
TAG	% en peso	81,3	70	53
DAG	% en peso	9,1	16	23,7
MAG	% en peso	0,6	1,1	2,8
AGL	% en peso	7	11,1	18,7
Oligómeros lipídicos	% en peso	2	1,8	1,8
P	mg/kg	95	6,3	< 0,6
Na	mg/kg	50	1	4,1
Ca	mg/kg	30	3,9	8,8
Fe	mg/kg	23	7	1,2

Mg	mg/kg	5	0,2	0,4
----	-------	---	-----	-----

Ejemplo 9

5 El aceite de soja (Control Union Argentina) se diluyó con heptano (relación aceite-heptano 1:3) y se trató con agua como disolvente polar a 240 °C. El tratamiento se realizó como se describe en el Ejemplo 1.

Las impurezas en los aceites originales y tratados se presentan en la tabla 9.

10 El aceite tratado con agua añadida se purificó considerablemente y contenía menos de 0,6 ppm de cualquier impureza metálica medida.

Este ejemplo indica que la pureza añadida al aceite de soja se obtuvo al tratar el aceite con heptano y agua a una temperatura ala con hidrólisis menor de los TAG.

15

Tabla 9.

		Aceite original	Aceite tratado a 240 °C
TAG	% en peso	98	88,6
DAG	% en peso	1	7,7
MAG	% en peso	0,2	0,2
AGL	% en peso	0,8	4,8
oligómeros lipídicos	% en peso	< 0,1	0,5
P	mg/kg	87	< 0,5
Mg	mg/kg	12	< 0,6
Ca	mg/kg	20,3	< 0,3
Na	mg/kg	< 0,5	< 0,5

Ejemplo 10

20 El tratamiento para el aceite de colza descrito en el Ejemplo 1 se realizó a 230 °C con el producto de la hidrodesoxigenación (HDO) de aceite de palma (mezcla de hidrocarburos) en lugar de heptano como disolvente no polar. El tratamiento se realizó a una relación de aceite-HDO-producto de 1:3. La mezcla de aceite-HDO-producto tenía una masa de 160 g. La cantidad de agua usada fue igual a la fase de aceite no polar-HDO-producto. La fase acuosa y los sólidos se separaron como se describe en el ejemplo 1, pero el aceite no se separó del disolvente no polar. Los resultados del análisis para el producto de aceite-HDO purificado se presentan en la tabla 10.

25

La mezcla de aceite-HDO-producto obtenida se purificó considerablemente y contenía menos de 0,6 ppm de cualquier impureza metálica medida. Este ejemplo indica que el aceite se puede tratar diluido en el producto de la hidrodesoxigenación y producir un producto de aceite altamente purificado adecuado para procesos de conversión catalítica.

30

Tabla 10.

		Aceite de colza sin tratar/HDO-producto (1:3)	Aceite de colza tratado/HDO-producto (1:3)
AGL	% en peso	0,35	0,75
P	mg/kg	66	< 0,6
Ca	mg/kg	52	< 0,3
Mg	mg/kg	12	< 0,3
Fe	mg/kg	4	0,2

Ejemplo 11

35 La lecitina comercial (lecitina granular, Acros Organics), que se analizó de modo que contuviera un 84 % de fosfolípidos, un 14 % de lípidos neutros (monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos libres) y 2 % de compuestos no identificados, se diluyó en heptano (16 g de lecitina, 144 g de heptano) y se calentó a 200 °C y a 240 °C junto con agua (160 g) como se describe en el Ejemplo 1.

40 La fase de aceite-heptano se separó en la parte superior de la fase acuosa, se filtró y se evaporó el heptano. Los resultados del análisis de los aceites obtenidos se presentan en la Tabla 11.

45 A 200 °C, el 61 % de la lecitina original se obtuvo como un aceite. A 240 °C, el 66 % de la lecitina se recogió como un aceite. De acuerdo con estos resultados, los fosfolípidos de lecitina se hidrolizan parcialmente a diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres, y el fosfato se convierte parcialmente en un precipitado sólido y ácido fosfórico hidrosoluble, que se eliminó. Todos los ácidos grasos de la lecitina original se recuperaron en la fase de aceite-heptano de acuerdo con un análisis de IR.

Este ejemplo indica que los fosfolípidos pueden descomponerse térmicamente y que el aceite esencialmente libre de fósforo y minerales puede obtenerse a partir de un material muy rico en fosfolípidos.

Tabla 11.

		Lecitina original	Aceite de tratamiento de lecitina a 200 °C	Aceite de tratamiento de lecitina a 240 °C
fosfolípidos	% en peso	84	6	0,5
TAG	% en peso	1,4	2,9	2,1
DAG	% en peso	8,8	37,2	36,6
MAG	% en peso	3,2	17,3	21,2
AGL	% en peso	0,3	36,6	38,5
oligómeros lipídicos	% en peso	0,3	0	0,6
P	mg/kg	32700	2240	40,5
Mg	mg/kg	2500	28	1,4
Ca	mg/kg	1500	312	2,2
Fe	mg/kg	16	9,3	2,4

5

Ejemplo 12

Las gomas de aceite de colza obtenidas del desgomado ácido del aceite de semilla de colza (Raisio) se trataron a 240 °C con heptano añadido. Las gomas contenían principalmente agua (aproximadamente 60 %) y algunos triacilgliceroles residuales (aproximadamente 20 %) a partir de la separación de los fosfolípidos hidratados (aproximadamente 20 %).

10

226 g de las gomas húmedas se calentaron junto con 200 g de heptano a 240 °C durante 30 minutos con mezclado a 500 rpm en un reactor Parr como se describe en el Ejemplo 1.

15

Los resultados del análisis del aceite obtenido se pueden ver en la Tabla 12. Mediante este tratamiento se puede obtener un aceite muy puro en términos de contenido de fósforo y metales. El aceite obtenido en el tratamiento con heptano contiene una cantidad significativa de TAG (43 %) que se pierde en las gomas durante el desgomado. Los fosfolípidos hidratados se descomponen en DAG, MAG y FFA.

20

Se puede separar un residuo sólido pardo mediante centrifugación. El residuo sólido se analizó mediante IR para ser principalmente fosfatos inorgánicos. La fase acuosa separada era marrón y contenía material disuelto de los fosfolípidos descompuestos, sin embargo, no se identificaron ácidos grasos.

25

Este ejemplo indica que las gomas, residuos procedentes del desgomado de aceites vegetales, pueden tratarse térmicamente como se ha descrito y se puede obtener un aceite muy puro sin pérdida de ácidos grasos.

Tabla 12.

		Aceite de tratamiento de gomas húmedas con heptano a 240 °C
TAG	% en peso	43,1
DAG	% en peso	25,8
MAG	% en peso	8,9
AGL	% en peso	21,9
oligómeros lipídicos	% en peso	0,3
P	mg/kg	3,4
Mg	mg/kg	0,2
Ca	mg/kg	0,7
Na	mg/kg	4,1
Fe	mg/kg	0,9

30 Ejemplo comparativo 1

Se trataron diferentes aceites a una temperatura alta, diluidos en disolvente no polar sin un disolvente polar. Los resultados se presentan en la tabla 13.

35

El mismo aceite de colza que en el Ejemplo 1 se trató a 230 °C diluido en heptano (1:3) sin agua. Después del tratamiento, el aceite contenía todavía 11 ppm de fósforo y algo de magnesio y calcio que se eliminaron en los

tratamientos con agua en el Ejemplo 1.

El mismo aceite de *Nannochloropsis* que en el Ejemplo 4 se trató a 230 °C diluido en heptano (1:3) sin añadir agua. Se observó un resultado significativamente peor cuando se excluyó totalmente la fase polar. El aceite tratado sin agua tenía 116 ppm de fósforo y 78 ppm de sodio restante en el aceite en comparación con los resultados obtenidos (Ejemplo 4) cuando había una fase polar (P menor que 20 ppm, Na menor que 10 ppm).

Se trató el mismo aceite de soja que en el Ejemplo 9 a 240 °C diluido en heptano (1:3) sin agua añadida. Tras el tratamiento, el aceite todavía tenía 16 ppm de fósforo, que requeriría una etapa de purificación adicional. En comparación, el aceite del tratamiento con agua (Ejemplo 8) tenía impurezas muy bajas (por debajo del límite de detección, inferior a 0,5 ppm).

Este ejemplo demuestra que, tras el tratamiento térmico quedaban en el aceite significativamente más impurezas (fósforo y metales) si la fase polar se excluía totalmente.

Tabla 13.

		Comparación con el ejemplo 1: Aceite de colza tratado diluido en heptano (1:3) a 230 °C	Comparación con el ejemplo 4: Aceite de <i>Nannochloropsis</i> diluido en heptano (1:3) a 230 °C	Comparación con el ejemplo 9: Aceite de soja diluido en heptano (1:3) a 240 °C
P	mg/kg	11,1	116	16
Mg	mg/kg	1,6	1	1,6
Na	mg/kg	< 0,5	1	0,5
Ca	mg/kg	6,9	78	3,3

Ejemplo comparativo 2

El tratamiento térmico se realizó para diferentes aceites sin dilución en disolvente no polar. Los resultados se presentan en la tabla 14.

El mismo aceite de colza que en el ejemplo 2 se trató como tal (sin dilución de heptano) con agua a 230 °C. Se observó una gran disminución de los TAG después del tratamiento con agua (relación agua-aceite de 1:1). El 65 % de los TAG se hidrolizaron. Cuando se compara esto con los resultados del Ejemplo 2, es claramente beneficioso que el heptano diluya el aceite con el fin de conservar los TAG.

La misma grasa animal que en el ejemplo 8 también se trató a 240 °C con agua (sin dilución de heptano) para comparación. El tratamiento sin dilución de heptano a 240 °C dio como resultado un producto graso altamente hidrolizado (64,2 % de ácidos grasos libres, solo 7 % de TAG). Al comparar este resultado con el resultado del Ejemplo 8 para el aceite tratado en las mismas condiciones pero junto con heptano, hubo mucho menos hidrólisis de los lípidos (18,7 % de AGL y 53 % de TAG).

Este ejemplo demuestra que al tratar el aceite que se va a purificar sin disolvente no polar hay un claro aumento de la hidrólisis del aceite. Por lo tanto, es claramente beneficioso tratar los aceites diluidos en, por ejemplo, heptano para mantener los TAG sin hidrolizar tanto como sea posible.

Tabla 14.

		Comparación con el ejemplo 2: Aceite de colza tratado con agua (1:1) a 230 °C	Comparación con el ejemplo 8: Grasa animal tratada con agua (1:1) a 240 °C
TAG	% en peso	33,7	7
DAG	% en peso	29	18,9
MAG	% en peso	8,6	9,6
AGL	% en peso	28,4	64,2
oligómeros	% en peso	0,3	0,2
P	mg/kg	< 0,6	3,2
Ca	mg/kg	3,8	14
Mg	mg/kg	< 0,3	2,1
Na	mg/kg	< 1	6,2

Ejemplo comparativo 3

El mismo aceite de *Nannochloropsis* que en el Ejemplo 5 se purificó como comparación mediante tratamientos de purificación de aceite tradicionales, desgomado y blanqueo en húmedo.

5 El desgomado se realizó añadiendo 2500 ppm de ácido cítrico y 2500 ppm de agua destilada al aceite con mezclado de alto cizallamiento con un Ultra-Turrax a 8000 rpm durante 2 minutos a 50 °C, seguido de 15 minutos de mezcla a 250 rpm con un agitador magnético. Después de esto, se añadieron 750 ppm de NaOH y 3 % en peso de agua al aceite. La mezcla se mezcló a 8000 rpm (Ultra-Turrax) durante 2 minutos y a 250 rpm (agitador magnético) durante 10 60 minutos. Finalmente, la mezcla se centrifugó a 50 °C durante 30 minutos y el aceite desgomado se recogió en la parte superior.

15 El aceite desgomado se lavó después de este blanqueado en húmedo añadiendo 1000 ppm de ácido cítrico y 3000 ppm de agua, seguido de 8000 rpm mezclando durante 2 minutos y 250 rpm mezclando durante 15 minutos. Se añadió 3 % en peso de arcilla blanqueante. La mezcla se agitó durante 30 minutos a 80 °C. A continuación, la mezcla se centrifugó durante 10 minutos a 80 °C y el aceite blanqueado se filtró y se analizó.

Los resultados se muestran en la tabla 15.

20 El aceite tratado con tratamiento térmico a 230 °C en el Ejemplo 5 contenía solamente 4 ppm de fósforo y cantidades bajas de magnesio (0,7 ppm) y sodio (2,2 ppm). Como comparación, el aceite de algas desgomado contenía todavía la mitad del fósforo en el aceite original, así como 319 ppm de sodio y 72 ppm de magnesio. El aceite tratado posteriormente con blanqueo en húmedo contenía una cantidad un poco menor de fósforo (175 ppm), sodio (133 ppm) y magnesio (63 ppm), sin embargo, considerablemente más que el aceite tratado térmicamente.

25 Este ejemplo indica que el tratamiento térmico era significativamente más eficaz en la eliminación de impurezas de fósforo y metal del aceite de algas que los procedimientos tradicionales de desgomado y blanqueo utilizados habitualmente para la purificación de aceites vegetales.

30 Tabla 15.

		Aceite de algas original	Aceite tratado por desgomado ácido	Aceite tratado con blanqueado ácido y decoloración en húmedo
P	mg/kg	584	262	175
Ca	mg/kg	19,2	7,9	3,5
Na	mg/kg	483	319	133
Mg	mg/kg	219	71,8	62,9

Ejemplo comparativo 4

El tratamiento se realizó como una comparación a temperaturas más bajas para ciertos aceites.

35 El mismo aceite de *Nannochloropsis* que en el Ejemplo 3 se trató a las mismas diluciones pero a temperatura ambiente y a 100 °C.

40 El mismo aceite bacteriano de *Rhodococcus* que en el Ejemplo 7 se trató a las mismas diluciones pero a temperatura ambiente y a 100 °C. Los resultados se muestran en la tabla 16.

Este ejemplo comparativo indica claramente que los tratamientos de lavado a una temperatura más baja no mejoraban la purificación de los aceites de manera muy significativa.

45 Tabla 16.

		Aceite de <i>Nannochloropsis</i> tratado a TA	Aceite de <i>Nannochloropsis</i> tratado a 100 °C	Aceite de <i>Rhodococcus</i> tratado a TA	Aceite de <i>Rhodococcus</i> tratado a 100 °C
P	mg/kg	4800	4800	107	122
Mg	mg/kg	1400	1370	63	53
Na	mg/kg	1300	910	117	104
Ca	mg/kg	867	864	16	15

REIVINDICACIONES

1. Un método para la purificación de material lipídico procedente de material biológico caracterizado por que dicho método comprende las etapas de
- 5 a. proporcionar material lipídico que comprende acilgliceroles e impurezas de fósforo y al menos un disolvente no polar añadido y al menos un disolvente polar añadido a una zona de reacción, por lo que se forma al menos un sistema de dos fases que comprende una fase no polar y una fase polar, y
- 10 b. calentar dicho sistema de fases en la zona de reacción cerrada con mezclado a una temperatura de 150 °C a 300 °C ya una presión en la que dichos disolventes están en estado subcrítico, preferentemente por debajo de 100 bares, dependiendo de la presión de vapor de los disolventes seleccionados, hasta que la impureza de fósforo se elimina de la fase no polar, y
- 15 c. separar y recuperar de dicho sistema de fases dicha fase no polar, incluyendo el aceite purificado que comprende acilgliceroles.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** dichas impurezas de fósforo están en forma de fosfolípidos.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** dicho material biológico comprende
- 20 material vegetal, animal o de microorganismos.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicho material vegetal se selecciona del grupo de plantas de grasas vegetales, preferentemente seleccionado del grupo de aceite de semillas, aceite vegetal, aceite de frutos y aceite de pino, Más preferentemente seleccionado de aceite de colza, canola, soja, palma, algodón, girasol, camelina, jatrofa, maíz, cáñamo y aceite de cocina usado.
- 25 5. El método de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado por que** dicho material animal comprende grasa animal, preferentemente, grasa animal fundida, más preferentemente seleccionado de manteca, sebo, mantequilla o grasa de vacuno, de cerdo, de oveja o de ave de corral, o mezclas de los mismos.
- 30 6. El método de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado por que** dicho material de microorganismo se selecciona del grupo de algas, bacterias, hongos, preferentemente algas y hongos, más preferentemente algas.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** dicho material lipídico es un residuo o un desecho que contienen aceite procedente de procesos de extracción de aceite, preferentemente de desgomado.
- 35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material lipídico comprende además lípidos complejos seleccionados de entre glicolípidos y esfingolípidos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** dicha temperatura es de 160 °C a 260 °C, preferentemente de 180 °C a 250 °C, más preferentemente de 190 °C a 240 °C, tal como de 200 °C a 230 °C, o incluso de 210 °C a 230 °C.
- 40 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** dicho sistema de al menos dos fases comprende además una tercera fase, preferentemente dicho sistema de al menos dos fases comprende además una tercera fase que comprende impurezas sólidas o residuo de fase sólida formado durante el procesamiento.
- 45 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho solvente no polar comprende alcanos alifáticos o cíclicos de C₃-C₂₀ o mezclas de los mismos, alquenos C₅-C₁₆ o mezclas de los mismos, más preferentemente un producto del proceso de hidrodeshidrogenación, LIAV, hexano, heptanos, octano o mezclas de los mismos.
- 50 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho disolvente polar comprende agua, preferentemente una mezcla de agua y un alcohol fácilmente soluble en agua, más preferentemente una mezcla de agua y un alcohol seleccionado de entre metanol, etanol y una mezcla de los mismos.
- 55 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho aceite purificado se recupera disuelto en el disolvente no polar y las impurezas se eliminan de la fase no polar junto con la fase polar o como un sólido.
- 60 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la relación de dicho material lipídico a dicho disolvente no polar es menor de 10:1, preferentemente de 1:1, más preferentemente de 1:5, lo más preferentemente de 1:10.
- 65

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación de la cantidad combinada de dicho material lipídico y dicho disolvente no polar a disolvente polar es menor de 1:10, preferentemente de 1:5, más preferentemente de 1:1, lo más preferentemente de al menos 5:4, tal como de 10:1.

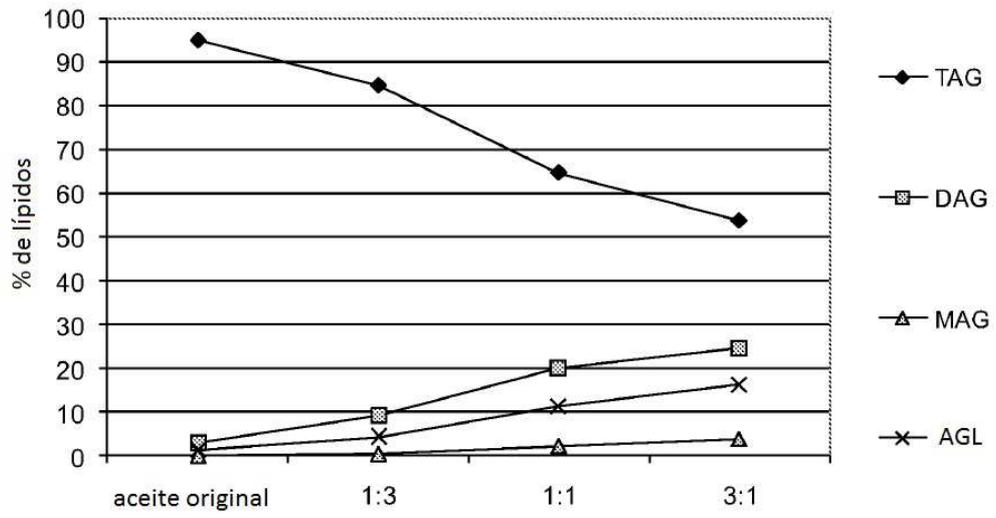


Figura 1