

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 176**

51 Int. Cl.:

B01J 20/12 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C11B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2015 PCT/EP2015/053683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128273**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2015 E 15706222 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3110543**

54 Título: **Tierra blanqueadora modificada en seco, activada con ácido, procedimiento para su producción y utilización de ésta**

30 Prioridad:

28.02.2014 EP 14000725

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

05.04.2018

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**GEISSLER, BEATE;
RUF, FRIEDRICH;
CEBI, HASAN y
BESTING, HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 662 176 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

Tierra blanqueadora modificada en seco, activada con ácido, procedimiento para su producción y utilización de ésta

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una tierra blanqueadora, especialmente una tierra blanqueadora modificada en seco, una tierra blanqueadora obtenida según el procedimiento, así como a su utilización para el blanqueo de aceite bruto de origen vegetal o animal.

En la preparación industrial de aceites y grasas se utilizan tierras blanqueadoras para la separación de turbideces, decoloraciones o también para la separación de aceleradores de oxidación. Por la limpieza adsorbente se pueden mejorar esencialmente el olor, color y la estabilidad al almacenamiento de los aceites y grasas. Para la limpieza se utilizan diferentes clases de tierras blanqueadoras.

Un primer grupo lo forma la clase de tierras blanqueadoras altamente activas basadas generalmente en montmorillonita (HPBE = high performance bleaching earth, tierra blanqueadora de alta calidad). Este grupo comprende especialmente montmorillonitas activadas con ácidos, llevándose a cabo la activación con ácido en un complicado procedimiento por desaluminación de las arcillas brutas con ácidos concentrados a elevadas temperaturas. En este procedimiento se obtiene un producto de tierra blanqueadora con superficie específica muy elevada y gran volumen de poros. Ya el empleo de pequeñas cantidades de esta tierra blanqueadora altamente activa conduce a una notable limpieza de los aceites brutos. Por este motivo, son deseables bajas cantidades de empleo en el proceso de blanqueo, puesto que la tierra blanqueadora consumida se liga por una parte al aceite como cantidad residual, por lo que disminuye el rendimiento, y por otra parte la tierra blanqueadora usada debe ser evacuada de forma correspondiente a las prescripciones.

La desventaja de estas tierras blanqueadoras altamente activas es el hecho de que por la desaluminación con ácido se producen durante la preparación grandes cantidades de aguas residuales ácidas ricas en sales, las cuales solo se pueden procesar o evacuar mediante complicados procesos. Los elevados costes para la evacuación de los residuos, así como el complicado procedimiento de producción son las causas de los precios comparativamente elevados de estas tierras blanqueadoras altamente activas.

Otro grupo lo forma la clase de las arcillas activas naturales. Estas tierras blanqueadoras de origen natural se utilizan ya desde hace cientos de años para la limpieza de grasas y aceites. Estos sistemas activos naturales (también denominados tierras Fuller) se pueden disponer de forma muy barata. Sin embargo, poseen tal solo un bajo poder de blanqueo, de manera que generalmente no son adecuadas para la limpieza de aceites y grasas difícilmente de blanquear. Además, en comparación con las tierras blanqueadoras altamente activas se tienen que emplear cantidades sensiblemente mayores del adsorbente para alcanzar el deseado resultado del blanqueo. Por ello hay que contar, sin embargo, con mayores pérdidas de aceite, respectivamente de grasa, puesto que las tierras blanqueadoras no se pueden separar en forma pura, permaneciendo en el aceite, respectivamente grasa ciertas cantidades de tierra blanqueadora.

La tercera clase de tierra blanqueadora representa un compromiso entre bajos costes de producción y actividad aceptable, los denominados sistemas superficialmente activos (SMBE = Surface modified bleaching earth, tierras blanqueadoras con actividad superficial). En este caso, una arcilla bruta natural activa se provee con pequeñas cantidades de ácido consiguiendo con ello una "activación in situ". Para este procedimiento se han acreditado especialmente las arcillas brutas que contienen atapulgita y hormita. Estas presentan una superficie específica bastante alta para las arcillas brutas naturales, de casi 100 a 180 m²/g y un volumen de poros de casi 0,2 a 0,35 ml/g. Sin embargo, puesto que en la activación con ácido las sales formadas o parte de los ácidos que no han reaccionado no se separan por lavado, estos permanecen sobre el producto y en parte se almacenan también en los poros. Por ello, estas tierras blanqueadoras activadas con ácidos no alcanzan por lo regular la misma eficacia como la que se alcanza con las tierras blanqueadoras altamente activas (HPBE), las cuales se preparan por desaluminación con ácido. Sin embargo, el sencillo procedimiento de preparación posibilita una producción comparativamente más barata, puesto que no se producen aguas residuales ácidas.

El documento WO 96/33621 da a conocer la producción de tierras blanqueadoras a partir de material de arcilla con un contenido de agua de máximo 8% en peso, por molienda de la arcilla con ácidos orgánicos policarboxílicos sólidos.

El documento WO 99/02256 describe la producción de tierras blanqueadoras a partir de un material de arcilla, en el cual la arcilla se seca preferentemente hasta un contenido de agua de 8 a 10% en peso, después se activa con una solución concentrada de un ácido inorgánico u orgánico y, a continuación, se seca a máximo 13% en peso de contenido de agua.

Los tipos de tierras blanqueadoras citadas anteriormente tienen en común que después de la activación, respectivamente antes de la utilización, se secan a un contenido de agua a ser posible bajo (habitualmente 8 a 12% en peso, típicamente 10% en peso o menos).

El campo de aplicación principal de las tierras blanqueadoras es el refinado de aceites y grasas, en este caso naturalmente el blanqueo. Después del blanqueo el aceite refinado debe cumplir determinadas exigencias en lo

referente a color, sabor y durabilidad. Así, el aceite no debe ser demasiado oscuro y, según el tipo de aceite, debe presentar un tono amarillo a verde. Además, el aceite se debe conservar durante un largo espacio de tiempo sin empeoramiento del sabor, es decir no tener sabor rancio.

5 En la preparación habitual de hoy en día, después del prensado el aceite primero se desgasifica y se seca para separar, por ejemplo, el oxígeno disuelto. A continuación, se separan los mucílagos, especialmente los fosfolípidos. Para ello, el aceite seco y desgasificado se trata con ácido fosfórico y se agita aproximadamente a 95°C y presión normal durante casi 15 a 20 minutos. Para poder separar los mucílagos más fácilmente, al final del desgomado se añade aún más agua, aproximadamente en una proporción de 0,2% en peso. Después de agitar brevemente se separa la fase de lecitina, por ejemplo, por centrifugación. El subsiguiente blanqueo del aceite exento de mucílagos comprende dos etapas, un blanqueo húmedo, así como un blanqueo en vacío. Para el blanqueo húmedo el aceite desgomado se mezcla con 0,1 a 0,5% en peso de agua y después de calentar el aceite a 95°C, se añaden 0,3 a 2% en peso de tierra blanqueadora. La mezcla se agita después a presión normal durante aproximadamente 20 minutos. A continuación, se aplica vacío (por ejemplo 100 mbar) y el aceite se sigue agitando durante 30 minutos más a 95°C. Después del blanqueo se separa la tierra blanqueadora usada, por ejemplo, filtrando la mezcla por un filtro de succión provisto de un papel de filtro.

Después del blanqueo el aceite también se desodoriza. Para ello, se hace pasar por el aceite vapor de agua sobrecalentado que presenta una temperatura de aproximadamente 200 a 240°C para separar los ácidos grasos libres, así como sustancias gustativas y olorosas molestas. La desodorización se lleva a cabo en vacío a una presión en un intervalo inferior a 5 mbar, preferentemente 1 a 3 mbar, en parte también aún menor.

20 Después del refinado el aceite debe cumplir determinadas exigencias en relación, por ejemplo, a color, olor y durabilidad. Por ejemplo, el aceite no debería ser marrón sino, según el tipo, presentar un tono de color amarillo a verde. Un parámetro de medida para esto es el índice de color rojo Lovibond (FZ rojo), el cual a ser posible debería ser bajo. Para incrementar la durabilidad, el aceite debería presentar un contenido muy bajo de hierro, respectivamente de fósforo. Además, el aceite debería ser, en lo posible, insensible a la oxidación para impedir el desarrollo de un olor y sabor rancios.

30 Junto a la alta calidad del aceite, el refinado del aceite se debería llevar a cabo, sin embargo, también de forma racional y barata. El procedimiento expuesto anteriormente se ha establecido ciertamente en el procesamiento comercial del aceite. Pero sigue existiendo la necesidad de una optimización del refinado del aceite, de manera que éste se pueda llevar a cabo más rápidamente y a costes más bajos sin tener que asumir mermas en la calidad del aceite.

35 Las arcillas brutas conocidas del documento EP 1893329 B1 o EP 2099561 B1 son un buen material para tierras blanqueadoras cualitativas. Desde hace tiempo, a partir de estas se preparan SMBE de alto valor después de reaccionar con 3% de ácido sulfúrico y secar a un contenido de agua de 10%. Desventajoso en la preparación de estas SMBE es que la arcilla bruta presenta una proporción de agua de aproximadamente 60% en peso y se transporta con esta elevada proporción de agua. La proporción de agua se reduce después durante la producción a 10% en peso por calentamiento y evacuación del agua. Esto resulta caro y no es ecológico.

Un objeto de la invención era el desarrollo de una tierra blanqueadora eficiente que no presentara estas desventajas.

40 La invención se basa especialmente en el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la preparación de un adsorbente, especialmente una tierra blanqueadora, que evite las desventajas del estado de la técnica y lleve a un producto con gran capacidad de adsorción, especialmente en lo referente al efecto blanqueador de aceites y grasas.

Este problema se soluciona con un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Perfeccionamientos posteriores del procedimiento son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

45 Un primero objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de una tierra blanqueadora modificada en seco, secándose primeramente una arcilla bruta rica en agua hasta un contenido reducido de agua, la arcilla bruta con contenido reducido de agua se mezcla con 1- 5% en peso (referido al peso de la arcilla bruta) de un ácido orgánico sólido y/o un ácido inorgánico concentrado, y se muele. El procedimiento conforme a la invención se caracteriza porque la tierra blanqueadora así obtenida presenta un contenido de agua de 20 a 40% en peso. Por consiguiente, en la preparación de la tierra blanqueadora conforme a la invención se puede prescindir de una etapa de secado después de la molienda de la arcilla bruta con el ácido orgánico sólido y/o el ácido inorgánico concentrado, por lo que la preparación es en conjunto barata y de elaboración menos intensiva que en el caso de los procedimientos convencionales. Las tierras blanqueadoras que se pueden obtener según el procedimiento conforme a la invención presentan, sin embargo, en el blanqueo de grasas o aceites excelentes resultados, tal como se muestra en los ejemplos experimentales.

55 Puesto que el procedimiento conforme a la invención comprende solo un secado moderado de la arcilla bruta, se puede recurrir ventajosamente a métodos de secado suaves, que son suficientes sin grandes costes técnicos ni de consumo de energía. Especialmente, se ha puesto de manifiesto que la arcilla bruta se puede secar al sol para reducir el contenido de agua de inicialmente 50 a 70% en peso hasta 20 a 40% en peso. El contenido de agua

residual a alcanzar se determina en este caso por la duración del secado al sol, que típicamente se sitúa en 1 a 14 días, preferentemente en menos de 1 semana y de manera ideal en 2 a 4 días (dependiendo de la duración de la incidencia e intensidad solar). Por un secado al sol de este tipo se incrementa la parte efectiva de componentes sólidos en la arcilla bruta, de manera que finalmente a igualdad de masa se transporta menos agua y, con ello, se reducen los costes de transporte (referidos a los componentes sólidos de la arcilla bruta).

La arcilla bruta rica en agua presenta preferentemente un contenido de agua de 50 a 70% en peso. Sin embargo, el procedimiento conforme a la invención se puede emplear también ventajosamente para arcillas brutas con otros contenidos de agua, por ejemplo, con contenidos de agua superiores al 40% en peso.

Después del secado y la activación con un ácido orgánico sólido y/o un ácido inorgánico concentrado la tierra blanqueadora muestra idealmente un contenido de agua de 30 a 40%. Contenidos de agua hasta por debajo de aproximadamente 20% en peso son igualmente posibles conforme a la invención. La ventaja que se puede alcanzar conforme a la invención del secado cuidadoso de las arcillas brutas y de renunciar a una etapa de secado después de la molienda de la arcilla bruta con el ácido orgánico sólido y/o el ácido inorgánico concentrado, se pueden conseguir, sin embargo, de mejor manera, si las arcillas brutas se secan hasta un contenido de agua en el intervalo preferido de 30 a 40% en peso.

El procedimiento conforme a la invención trabaja ventajosamente con ácidos orgánicos sólidos, que se seleccionan del grupo que comprende ácido cítrico, ácido málico y ácido tartárico, y/o de ácidos inorgánicos concentrados tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado y/o ácido fosfórico concentrado. Los ácidos se pueden presentar por aislado o en mezclas arbitrarias entre sí. Sorprendentemente, el ácido tartárico ha resultado como particularmente eficaz en el blanqueo de aceite vegetal, especialmente de aceite de colza.

La proporción de ácido orgánico sólido y/o ácido inorgánico concentrado se sitúa típicamente en el intervalo de 1% - 5% en peso (referido al peso de la arcilla bruta), habiendo resultado como preferida la proporción de 1 - 3% en peso.

La arcilla bruta rica en agua, que particularmente es más adecuada para el procedimiento conforme a la invención, contiene una fase mixta de gel de sílice-esmectita. Particularmente preferidas son las arcillas brutas que se describen detalladamente en las patentes EP 1893329 B1 y EP 2099561 B1. A las arcillas brutas y a su caracterización y propiedades descritas en estos dos documentos se hace aquí expresa referencia, así mismo a los detalles experimentales para la determinación de las propiedades químicas y físicas.

Otro objeto de la invención es una tierra blanqueadora, especialmente una tierra blanqueadora modificada en seco (ingl.: Dry Modified Bleaching Earth, brevemente: DMBE) obtenible por el procedimiento descrito anteriormente con más detalle. En contraposición con tierras blanqueadoras según el estado de la técnica, la tierra blanqueadora conforme a la invención presenta un contenido de agua relativamente elevado. Mientras que en el estado de la técnica las tierras blanqueadoras se secan de forma complicada hasta un contenido de agua de aproximadamente 10% en peso, las tierras blanqueadoras conformes a la invención tienen contenidos de agua de 20% en peso y más, típicamente hasta 40% en peso. Sorprendentemente, tierras blanqueadoras con contenidos de agua tan elevados se pueden moler sin problema a magnitudes de partícula típicas de tierra blanqueadora (residuo seco de filtración sobre filtro de 63 μm : 20 a 40% en peso; residuo seco de filtración sobre filtro de 25 μm : 40 a 65% en peso), sin que se obturen los mecanismos de molienda. Este aspecto positivo se manifiesta especialmente en las arcillas brutas descritas anteriormente con más detalle, las cuales contienen una fase mixta de gel de sílice-esmectita.

Otro objeto de la invención es la utilización de la tierra blanqueadora conforme a la invención (especialmente modificada en seco) para el refinado de grasas y/o aceites, especialmente de grasas y/o aceites vegetales. El refinado comprende en este caso preferentemente el blanqueo y eventualmente la subsiguiente desodorización, seguida de la separación de la tierra blanqueadora, especialmente por filtración.

Finalmente, otro objeto de la invención es un procedimiento para el refinado de grasas y/o aceites. En este caso, se prepara un aceite bruto, el cual se ha obtenido a partir de material vegetal o animal. El aceite bruto se somete a un blanqueo tratándolo con una tierra blanqueadora conforme a la invención (especialmente modificada en seco). El aceite blanqueado se separa a continuación de la tierra blanqueadora, por ejemplo, por filtración.

Como material de partida para el procedimiento conforme a la invención para la preparación de una tierra blanqueadora especialmente modificada en seco, es decir como arcilla bruta rica en agua, es especialmente adecuada una fase mixta de gel de sílice-esmectita, la cual se caracteriza por una superficie específica muy elevada de más de 120 m^2/g , preferentemente más de 150 m^2/g . La fase mixta de gel de sílice-esmectita puede presentar una superficie específica de hasta 300 m^2/g , preferentemente más de 280 m^2/g . Además, la fase mixta de gel de sílice-esmectita se caracteriza por un volumen total de poros muy elevado, de más de 0,35 ml/g. La fase mixta de gel de sílice-esmectita presenta una proporción inhabitualmente elevada de una fase de gel de sílice y presenta, por lo tanto, una elevada proporción de silicio, calculado en forma de SiO_2 , de al menos 60% en peso, preferentemente más de 63% en peso, de modo particularmente preferido más de 70% en peso. De forma correspondiente a una forma de ejecución de la invención el contenido de silicio de la fase mixta de gel de sílice-esmectita es menor a 85% en peso. Conforme a otra forma de ejecución de la invención el contenido de silicio de la fase mixta de gel de sílice-

esmectita, calculado como SiO₂ es menor a 75% en peso. Estas arcillas brutas ricas en agua, adecuadas conforme a la invención, son conocidas a partir de Sohling et al., Clay Minerals, (2009) 44, 525-537 y Emmerich et al., Clay Minerals, (2010) 45, 477-488.

5 Para el procedimiento conforme a la invención para la preparación de tierras blanqueadoras especialmente modificadas en seco, son adecuadas especialmente las arcillas brutas como las que se describen detalladamente en los documentos EP 1 893 329 B1 y EP 2 099 561 B1. A las arcillas brutas descritas en estos dos documentos y su caracterización y propiedades se remite aquí expresamente, así como a los detalles experimentales para la obtención de las propiedades químicas y físicas.

10 Sorprendentemente, a partir de la arcilla bruta secada al sol se puede crear una tierra blanqueadora, que no requiere una ulterior etapa de secado, es decir que con un contenido de agua de 20 – 40% en peso está en condiciones de blanquear eficazmente grasas y aceites. Según el estado de la técnica, esto no era de esperar.

Ejemplos

La invención se ilustrará a continuación con ayuda de ejemplos.

Se aplicaron los siguientes métodos de análisis y los procedimientos generales de preparación y ensayo:

15 Analítica del aceite:

Los índices de color en aceites (índices de color Lovibond) se determinaron conforme a AOCS Cc 13b-45. La determinación de clorofila A se efectuó según AOCS Cc 13d-55.

Activación de la arcilla bruta con ácido sulfúrico (estado de la técnica, para fines comparativos):

20 La arcilla bruta se mezcla con agua y a continuación se activa con 3% en peso de H₂SO₄. Para esto se mezclan íntimamente en un vaso de precipitados 100 g de polvo de arcilla bruta secada a aproximadamente 10% de H₂O, con 208 g de agua y 2,83 g de H₂SO₄ (al 98%). La mezcla resultante se seca a 110°C hasta un contenido de agua de aproximadamente 10% y, a continuación, se muele a un grado de finura típico para la tierra blanqueadora (residuo de filtración seco sobre filtro de 63 µm: 20 a 40% en peso; residuo de filtración seco sobre filtro de 25 µm: 40 a 65% en peso).

25 Activación de la arcilla bruta conforme a la invención con ácido orgánico sólido, respectivamente ácido inorgánico concentrado:

30 La arcilla bruta - siempre que en los ejemplos no se indique de otro modo – se seca primero hasta un contenido de agua de aproximadamente 35% en peso, a continuación, se mezcla íntimamente con 3% en peso de ácido orgánico sólido, respectivamente ácido inorgánico concentrado, y por ello se activa. A continuación, se muele a un grado de finura típico para la tierra blanqueadora (residuo de filtración seco sobre filtro de 63 µm: 20 a 40% en peso; residuo de filtración seco sobre filtro de 25 µm: 40 a 65% en peso).

Blanqueo de aceite vegetal

35 Un aceite vegetal eventualmente desgomado y desacidificado se blanquea - según el aceite utilizado – con 0,30 – 1,60% en peso de tierra blanqueadora a 100-120°C durante 20-30 minutos bajo una presión de 30-100 mbar. A continuación, la tierra blanqueadora se separa por filtración y se determinan los índices de color del aceite (FZ rojo) con ayuda del método Lovibond en una cubeta de 5¼" (siempre que no se indique de otro modo). Una parte de este aceite se desodoriza, además, por tratamiento con vapor de agua (30 minutos a 220-270°C, < 1 mbar). También aquí el aceite obtenido se analiza con ayuda del método Lovibond. En este caso, los valores después de la desodorización son de particular relevancia, puesto que en la práctica casi todos los aceites se desodorizan después del blanqueo.

40

Ejemplo 1: Tierra blanqueadora a partir de arcilla bruta secada al sol para el blanqueo de aceite de colza

45 Una arcilla bruta secada al sol con un contenido de agua de hasta 21,5, respectivamente 26,2, respectivamente 27,6% de (conforme al documento EP 1893392 B1) se homogeneizó en cada caso con 3% en peso de ácido cítrico, se secó hasta aproximadamente 10% en peso de agua, y se molió para obtener 3 muestras de una tierra blanqueadora. El aceite de colza se blanqueó con 3 muestras de la tierra blanqueadora anteriormente descrita y, para su comparación, con un SMBE cualitativamente de alta calidad (Tonsil®Supreme 112FF, Clariant Produkte (Alemania) GmbH. Para ello, un aceite de colza desgomado y desacidificado se blanqueó con 0,60% en peso de tierra blanqueadora a 110°C durante 30 minutos bajo una presión de 30 mbar. A continuación, la tierra blanqueadora se separó por filtración y se determinaron los índices de color (FZ) del aceite con ayuda del método Lovibond en una cubeta de 5¼". Una parte de este aceite se desodorizó, además, por tratamiento con vapor de agua (30 minutos a 230°C, < 1 mbar). También aquí el aceite obtenido se analizó con ayuda del método Lovibond.

50

La Tabla 1 refleja los resultados del blanqueado

Tabla 1				
Blanqueo de aceite de colza				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF	1,4	0,03	0,6	0,04
Muestra 1.1 (26,2% en peso de agua, secada a 10% en peso)	6,0	0,02	0,3	0,018
Muestra 1.2 (21,5% en peso de agua, secada a 10% en peso)	5,8	0,01	0,3	0,016
Muestra 1.3 (27,6% en peso agua, secada a 10% en peso)	4,6	0,01	0,3	0,018

5 Las tierras blanqueadoras activadas con ácido cítrico alcanzan en el blanqueo de aceite de colza valores rojos moderados (FZ rojo 6,0 – 4,6 según Lovibond AF 995) pero después de la desodorización, excelentes valores rojos (FZ rojo 0,3) y muy buena separación de la clorofila (< 0,02 ppm). Este ejemplo muestra que el secado al sol no perjudica la arcilla bruta y por ello es posible preparar buenas tierras blanqueadoras (muestras 1.1 a 1.3 como muestras comparativas).

Ejemplo 2: Comportamiento a la filtración y blanqueo de aceite de palma con arcilla bruta secada al sol

10 3 muestras de arcilla bruta secada al sol hasta aproximadamente un contenido de agua de 35% en peso (conforme al documento EP 1893392B1) se dividieron y respectivamente la mitad de ellas se secó a 110°C hasta un contenido de agua de aproximadamente 9% en peso. Las muestras que contienen agua, y secadas, se separaron y se examinaron en relación a su tiempo de filtración. Para ello, se añadieron respectivamente 10 g de las muestras de arcilla bruta a 100 g de aceite de linaza bruto y se agitaron durante 10 minutos a 96,5°C. La mezcla de arcilla bruta-aceite de linaza se filtra después por un filtro de succión y se anota el tiempo que fue necesario para que toda la superficie visible de la torta de filtración (esencialmente arcilla bruta) esté ópticamente seca. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2		
Comportamiento a la filtración		
Muestra	Contenido de agua (% en peso)	Tiempo de filtración (s)
Muestra 2.1 (conforme a la invención)	32,3	51
Muestra 2.1 (muestra comparativa)	9,0	73
Muestra 2.2 (conforme a la invención)	34,8	50
Muestra 2.2 (muestra comparativa)	8,9	65
Muestra 2.3 (conforme a la invención)	36,8	50
Muestra 2.3 (muestra comparativa)	9,0	64

20 Se comprobó, que solo los materiales secados al sol presentaban tiempos de filtración mejores (es decir más cortos) que los materiales convencionales secados hasta un contenido de agua más bajo y, por consiguiente, que la separación de la tierra blanqueadora del aceite en el caso de materiales secados al sol, ha mejorado.

La Tabla 3 muestra los resultados de los RZ después del blanqueo y desodorización de aceite de palma para la muestra 2.2 de tierra blanqueadora (húmeda con 34,8% de agua, seca con 8,9% de agua) en comparación con un SMBE (Tonsil®Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Alemania) (GmbH).

Tabla 3				
Blanqueo de aceite de palma (20 min de blanqueo con 1,6% en peso de tierra blanqueadora, 0,02% en peso de H ₃ PO ₄ a 120°C y 100 mbar; 120 min de desodorización a 240-270°C < mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo (¼" cubeta)		FZ rojo (5¼" cubeta)	
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	7,4		2,5	
Muestra 2.2 (34,8% en peso de agua) (conforme a la invención)	17,9		2,1	
Muestra 2.2 (8,9% en peso de agua) (muestra comparativa)	15,6		2,1	

5 En el blanqueo del aceite de palma las arcillas brutas secadas al sol (contenido residual de agua 34,8%) y secadas a aproximadamente 9% en peso de contenido de agua presentaban resultados idénticos, aunque los materiales secados al sol, a igual dosificación, presentaban menos material activo (es decir esencialmente están "más diluidos"). También en comparación con SMBE Tonsil® Supreme 112 FF (como representante de tierras blanqueadoras estándar altamente cualitativas) la arcilla secada al sol mostraba después de la desodorización excelentes resultados.

Ejemplo 3: Efecto blanqueador de diferentes aceites vegetales

10 Las arcillas brutas del ejemplo 2 se elaboraron adicionalmente a DMBE por adición de 3% de ácido cítrico (H₃Cit) y mezcladura hasta alcanzar una masa homogénea, y se examinó el efecto blanqueador en diferentes aceites vegetales (aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol). De nuevo se comparó el material secado al sol (34,8 % de contenido de agua) con material secado "normalmente" (8,9% de contenido de agua) y un SMBE (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Alemania) GmbH. Los detalles experimentales y los resultados se han recopilado en las Tablas 4 a 7.

Tabla 4				
Blanqueo de aceite de oliva (30 min de blanqueo con 1,50% en peso de tierra blanqueadora a 110°C y 30 mbar; 60 min de desodorización a 240°C y < 1*10 ⁻³ mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	2,6	0,05	2,3	0,00
Muestra 2.2 (8,9% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (muestra comparativa)	2,1	0,1	1,6	0,01
Muestra 2.2 (34,8% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (conforme a la invención)	3,1	0,19	2,2	0,14

15

Tabla 5				
Blanqueo de aceite de soja (30 min de blanqueo con 0,30% en peso de tierra blanqueadora a 100°C y 30 mbar; 30 min de desodorización a 220°C y < 1 mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	5,4	0,11	0,8	0,10
Muestra 2.2 (8,9% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (muestra comparativa)	16,6	0,07	0,6	0,07
Muestra 2.2 (34,8% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (conforme a la invención)	16,3	0,12	1,0	0,11

Tabla 6				
Blanqueo de aceite de colza (30 min de blanqueo con 0,60% en peso de tierra blanqueadora a 110°C y 30 mbar; 30 min de desodorización a 230°C y < 1 mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	1,4	0,03	0,6	0,04
Muestra 2.2 (8,9% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (muestra comparativa)	8,2	0,03	0,4	0,03
Muestra 2.2 (34,8% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (conforme a la invención)	3,1	0,04	0,4	0,04

Tabla 7				
Blanqueo de aceite de girasol (30 min de blanqueo con 1,00% en peso de tierra blanqueadora a 100°C y 100 mbar; 60 min de desodorización a 240°C y < 1*10 ⁻³ mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	1,4	0,01	1,3	0,002
Muestra 2.2 (8,9% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (muestra comparativa)	1,6	0,01	1,2	0,004
Muestra 2.2 (34,8% en peso de agua) + 3% en peso de H ₃ Cit (conforme a la invención)	1,8	0,06	1,3	0,03

El producto conforme a la invención (es decir la tierra blanqueadora DMBE modificada en seco con el elevado contenido de agua residual de 34,8%) presentaba en este caso valores sorprendentemente buenos a muy buenos después de la desodorificación.

Ejemplo 4: Efecto blanqueador para diversos contenidos de agua residual

- 5 Aquí se examinó el comportamiento del producto con contenido de agua más elevado frente al aceite de colza, importante en Europa central. El contenido de agua se varió entre 8,9 y 34,8% y, sorprendentemente, se puso de manifiesto que el efecto blanqueador mejoraba al aumentar el contenido de agua (valor rojo en disminución). Después de la desodorificación, todos los valores rojos – independientemente del contenido de agua – estaban a excelente nivel.
- 10 Las arcillas brutas del ejemplo 2 se elaboraron, además, a DMBE por adición de 3% de ácido cítrico (H₃Cit) tal como se describe en el ejemplo 3 y se examinó el efecto blanqueador para el aceite de colza. De nuevo se comparó el material secado al sol (21 a 34,8% de contenido de agua) con material secado “normalmente” (8,9% de contenido de agua) y un HPBE (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Alemania) GmbH). Los detalles experimentales y los resultados se han recopilado en la Tabla 8.

Tabla 8				
Blanqueo de aceite de girasol (30 min de blanqueo con 0,60% en peso de tierra blanqueadora a 110°C y 30 mbar; 30 min de desodorización a 230°C y < 1 mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	1,4	0,03	0,6	0,04
Muestra 2.2 (8,9% de agua) + 3% de H ₃ Cit (muestra comparativa)	8,2	0,03	0,4	0,03
Muestra 2.2 (21,8% de agua) + 3% de H ₃ Cit (conforme a la invención)	4,0	0,02	0,4	0,03
Muestra 2.2 (25,3% de agua) + 3% de H ₃ Cit (conforme a la invención)	3,6	0,02	0,4	0,02
Muestra 2.2 (30,5% de agua) + 3% de H ₃ Cit (conforme a la invención)	3,3	0,02	0,4	0,03
Muestra 2.2 (34,8% de agua) + 3% de H ₃ Cit (conforme a la invención)	3,1	0,04	0,4	0,04

15

Ejemplo 5: Efecto blanqueador para diferente activación por ácido

- Análogamente al ejemplo 3 la arcilla bruta se activó con diferentes ácidos orgánicos sólidos. La arcilla bruta se elaboró a DMBE por adición de 3% de un ácido orgánico sólido (ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico) y se examinó el efecto blanqueador para el aceite de colza. De nuevo se comparó el material secado al sol (34,8% de contenido de agua) con material secado “normalmente” (8,9% de contenido de agua) y un HPBE (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Alemania) GmbH). Los detalles experimentales y los resultados se han recopilado en la Tabla 9.
- 20

Tabla 9				
Blanqueo de aceite de colza (30 min de blanqueo con 0,60% en peso de tierra blanqueadora a 110°C y 30 mbar; 30 min de desodorización a 230°C y < 1 mbar)				
Muestra	Blanqueo		Desodorización	
	FZ rojo	Clorofila A (ppm)	FZ rojo	Clorofila A (ppm)
Tonsil® Supreme 112 FF (material comparativo)	1,4	0,03	0,6	0,04
Muestra 2.2 (8,9% de agua) + 3% de ácido cítrico (muestra comparativa)	8,2	0,03	0,4	0,03
Muestra 2.2 (34,8% de agua) + 3% de ácido cítrico (conforme a la invención)	3,1	0,04	0,4	0,04
Muestra 2.2 (8,9% de agua) + 3% de ácido málico (muestra comparativa)	3,8	0,01	0,4	0,03
Muestra 2.2 (34,8% de agua) + 3% de ácido málico (conforme a la invención)	2,7	0,03	0,6	0,04
Muestra 2.2 (8,9% de agua) + 3% de ácido tartárico (muestra comparativa)	4,7	0,01	0,4	0,02
Muestra 2.2 (34,8% de agua) + 3% de ácido tartárico (conforme a la invención)	1,7	0,02	0,5	0,03

Sorprendentemente, se encontró que el efecto blanqueador por sustitución del ácido cítrico por ácido málico y especialmente por ácido tartárico podía mejorar claramente. La mejora era bastante más fuertemente acusada en el material secado al sol (34,8% de agua) que en el producto con contenido normal de agua (8,9% de agua). El mayor contenido de agua fomenta sorprendentemente el efecto blanqueador de las DMBE.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una tierra blanqueadora, que comprende los pasos siguientes
 - secar una arcilla bruta rica en agua hasta un contenido reducido de agua,
 - mezclar la arcilla bruta con contenido reducido de agua con 1% - 5% en peso (referido al peso de la arcilla bruta) de un ácido orgánico sólido y/o un ácido inorgánico concentrado,
 - moler la mezcla de arcilla bruta con contenido reducido de agua y ácido orgánico sólido y/o ácido inorgánico concentrado,caracterizado porque la tierra blanqueadora presenta un contenido de agua de 20% a 40% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la arcilla bruta rica en agua presenta un contenido de agua de 50% a 70% en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la tierra blanqueadora presenta un contenido de agua de 30% a 40% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido orgánico sólido se selecciona del grupo que comprende ácido cítrico, ácido málico y ácido tartárico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido inorgánico concentrado se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción de ácido orgánico sólido o de ácido inorgánico concentrado es 1% - 3% en peso, referido al peso de la arcilla bruta.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la arcilla bruta rica en agua contiene una fase mixta de gel de sílice-esmectita.
8. Tierra blanqueadora obtenible por el procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Uso de la tierra blanqueadora conforme a la reivindicación 8 para el refinado de grasas y/o aceites.
10. Procedimiento para el refinado de grasas y/o aceites, en el cual
 - se prepara un aceite bruto, el cual se ha obtenido a partir de material vegetal o animal,
 - el aceite bruto se somete a un blanqueo, tratándolo con una tierra blanqueadora conforme a la reivindicación 8, y
 - el aceite blanqueado se separa de la tierra blanqueadora.