

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 227**

51 Int. Cl.:

C11B 3/04 (2006.01)

C11B 3/10 (2006.01)

C11B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2011 PCT/IN2011/000446**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004810**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2011 E 11741294 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2591081**

54 Título: **Proceso para la eliminación de metales de aceites/grasas**

30 Prioridad:

08.07.2010 IN 750KO2010

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

13.06.2018

73 Titular/es:

**INDIAN OIL CORPORATION LTD. (100.0%)
Indian Oil Bhavan 2 Gariahat Road (South)
Dhakuria
Kolkata 700 068 West Bengal, IN**

72 Inventor/es:

**KUMAR, SARVESH;
KUMAR, RAVI B.;
SHARMA, ALOK;
KUMAR, BRIJESH;
SEMWAL, SURBHI;
ARORA, AJAY KUMAR;
PURI, SURESH KUMAR;
AHMED, SAEED;
KAGDIYAL, VIVEKANAND;
RAJAGOPAL, SANTANAM;
MALHOTRA, RAVINDER KUMAR y
KUMAR, ANAND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 227 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

Proceso para la eliminación de metales de aceites/grasas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de metales en aceites/grasas. Esta invención se refiere, particularmente, a un proceso para reducir metales de aceites/grasas, preferiblemente de aceites vegetales / aceites/grasas animales. Reduce el contenido total de metales suficientemente por debajo de 1 ppm para hacerles adecuados como materias primas para hidroprocesamiento/Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).

Antecedentes de la invención y técnica anterior

10 Esta invención se refiere a un proceso de desmetalización en aceites/grasas, más preferiblemente aceites vegetales / aceites/grasas animales. El metal incluye, principalmente, P, Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, etc. La presente invención es un proceso novedoso, libre de efluentes industriales, respetuoso con el medio ambiente, que incluye evitar cualquier proceso de lavado con agua durante el tratamiento en contracorriente con arcilla reciclada y fresca en una o más fases. El proceso inventivo evita también el uso de cualquier producto químico caro de los que se usaban en la técnica anterior. El proceso finalmente incluye el tratamiento de los aceites/grasas con una resina de intercambio iónico para hacer a los
15 aceites/grasas adecuados como materias primas para procesos de refinado catalítico, tales como hidroprocesamiento/FCC. La presente invención aumenta la vida útil de los aceites/grasas reduciendo los contaminantes metálicos totales por debajo de 1 ppm. De esta manera, la presente invención proporciona un proceso muy rentable para producir aceites/grasas libres de contaminantes metálicos totales.

20 Convencionalmente, el biodiésel se produce por transesterificación de aceite vegetal, que son triglicéridos de ácidos carboxílicos insaturados C₁₄ a C₂₂ de cadena lineal. En el proceso, los triglicéridos se convierten en Ésteres de Metilo de Ácido Graso (FAME) con un alcohol, en presencia de un catalizador. El proceso, aunque sencillo, experimenta diversas desventajas. La eliminación de glicerina necesita separación, se necesita un exceso de metanol para completar la reacción y posteriormente su recuperación. Hay etapas de lavado con agua para eliminar las sustancias cáusticas y esto se añade al efluente de la planta. Además, si el aceite vegetal está rancio, es necesaria una etapa adicional de esterificación. El proceso es adecuado solo para aceites que tienen una baja cantidad de Ácido Graso Libre (FFA) < 0,5%.

30 El biodiésel tiene varios problemas inherentes, tales como una alta densidad de aproximadamente 0,88 g/cc (la densidad del diésel es de 0,825 a 0,845 g/cc) y un estrecho intervalo de ebullición 340°C+. Cualquier otra reducción en la especificación T-95 afectará negativamente a la rentabilidad del refinador debido al requisito de producción de diésel más ligero para posibilitar la combinación del biodiésel. La presencia de oxígeno en el biodiésel da como resultado también mayores emisiones de NOx. Así mismo, los FAME no son bien aceptados por la industria automovilística en todas las proporciones, puesto que estos son responsables de la coquización del inyector.

35 Para superar las dificultades anteriores, los refinadores están explorando la ruta del hidroprocesamiento, como una opción alternativa, y la producción de combustibles renovables tales como diésel, ATF, gasolina etc. a partir de aceites vegetales / aceites/grasas animales. Esto permitirá que las empresas de refinado y márketing integradas satisfagan la estipulación de la combinación de biocombustibles en diésel que puede ser ordenada por el Gobierno en un futuro próximo. El proceso da como resultado una mejora en la calidad del diésel, particularmente el número de cetano w.r.t. y la densidad. El proceso es capaz de manipular diferentes aceites vegetales; sin embargo, se requiere pre-tratar el aceite para eliminar metales por debajo de 1 ppm para evitar una desactivación más rápida del catalizador.

40 Los aceites vegetales y los aceites/grasas animales típicamente contienen aproximadamente 50-800 ppm de metales tales como P, Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, etc. En el aceite vegetal en crudo, estos metales pueden originarse de la contaminación del suelo y los fertilizantes. El fósforo está presente como compuestos basados en fósforo (fosfatidas). La presencia de estos compuestos confiere sabor indeseable, color, y acorta la vida útil del aceite.

45 Metales tales como Fe y Cu resultan normalmente de la corrosión y desgaste mecánico en las fábricas y refinerías. Estos metales son prooxidantes y, por lo tanto, perjudiciales para la calidad del aceite. Pueden estar presentes metales traza como complejos rodeados por proteínas, fosfolípidos y vehículos lipídicos o no lipídicos. Estos metales catalizan las composiciones de hidroperóxidos a radicales libres. El Fe aumenta la velocidad de formación de peróxido mientras que el Cu acelera la velocidad de destrucción de hidroperóxidos, aumentando de este modo la producción de productos de oxidación secundaria.

50 Convencionalmente, se usa desgomado acuoso con ácido para eliminar las fosfatidas de los aceites vegetales y aceites/grasas animales. Este proceso se está usando como parte de la planta de fabricación de biodiésel. En este proceso, se calienta el aceite hasta aproximadamente 70-90°C seguido del mezclado de 0,05 a 0,1% de ácido fosfórico

en un Reactor Continuo de Mezcla Perfecta (CSTR). El ácido residual se neutraliza en CSTR posteriores por mezclado con las sustancias cáusticas, seguido de eliminación de las gomas por centrifugación y lavado con agua. El proceso requiere una enorme cantidad de agua para el lavado con agua, y su evacuación. Las sustancias cáusticas usadas para la neutralización del ácido fosfórico residual reaccionan también con los ácidos grasos libres presentes en aceites y grasas, y forman una emulsión estable que es muy difícil de romper y requiere un tiempo más largo. El proceso no es adecuado para la eliminación de metales traza por debajo de 20 ppm.

La Patente de Estados Unidos N° 5.239.096 describe un proceso para reducir el contenido de gomas no hidratables y cera en aceites comestibles. El proceso implica el mezclado con 0,01 a 0,08% de ácido (en forma de disolución acuosa al 10-15%), añadiendo 1-5% de disolución base seguido de mezclado lento durante 1-4 horas, separado de las gomas y lavado con agua del aceite. Como se ha analizado anteriormente, el proceso experimentará los inconvenientes de las etapas de lavado con agua y neutralización.

La Patente de Estados Unidos N° 6.407.271 describe un método para eliminar metales de sustancias de ácido graso y las gomas asociadas con dichos metales. El método comprende mezclar el aceite vegetal con una disolución acuosa de sal de ácido policarboxílico (sal sódica de ácido etilendiaminatetraacético, EDTA) en las gotitas o micelas a una razón en peso por encima de 3 La fase acuosa se separa del aceite por centrifugado o ultra filtración. El proceso usa productos químicos muy caros y una enorme cantidad de agua de aproximadamente el 33% del aceite vegetal.

La Patente de Estados Unidos N° 6.844.458 describe un método de refinado mejorado para aceites vegetales. En este método el ácido orgánico acuoso y el aceite se someten a alta y baja cizalla, seguido de centrifugación para eliminar las gomas. Como se cita en los ejemplos, el proceso usa aproximadamente una cantidad de agua de aproximadamente el 10% de la cantidad de aceite para diluir la disolución de ácido, y el aceite tratado aún contiene aproximadamente 20 ppm de metales.

La Patente de Estados Unidos N° 7.494.676 describe un proceso de pretratamiento que comprende de a) desgomado enzimático con o sin ácido cítrico e hidróxido sódico b) blanqueo con 2-4% de tierra de blanqueo y 0-1% de carbono activado c) desparafinado a una baja temperatura de 18-20°C con agitación suave durante aproximadamente 12-18 horas para conseguir < 5 ppm de fósforo. El proceso usa hasta 2,5% de agua y centrifugación para la separación de las gomas. Como se ha descrito anteriormente, las sustancias cáusticas reaccionan con los ácidos grasos libres presentes en el aceite y las grasas, y forman una emulsión estable que es muy difícil de romper y requiere un tiempo más largo. El proceso completo tarda un tiempo muy largo, aproximadamente 15-20 h. Por lo tanto, el tamaño de la vasija de desparafinado será enorme, y también requiere mucha energía para la agitación. Además, el proceso no analiza la eliminación de otros metales tales como Fe, Cu, Na, K, Ca, Mg, etc. presentes en el aceite.

Por lo tanto, hay necesidad de un proceso sencillo y adecuado que pueda evitar el uso de agua y productos químicos caros y que reduzca los contaminantes metálicos totales por debajo de 1 ppm para hacer al aceite o grasa adecuado para procesos catalíticos tales como hidroprocesamiento/craqueo catalítico fluidizado.

Hay necesidad también de proporcionar un proceso de desmetalización adecuado para la eliminación de los metales totales por debajo de 1 ppm en aceites vegetales tales como aceite de jatrofa (*Jatropha Curcas*), aceite de karanja, aceite de ricino, aceite de salvado de arroz, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de colza, etc. y aceites/grasas animales tales como aceite de pescado, manteca de cerdo, etc. Además, evitar el lavado con agua hace al proceso respetuoso con el medio ambiente y libre de efluentes. Análogamente, es necesario evitar las etapas de centrifugado en el proceso.

40 **Compendio de la invención**

La presente invención proporciona un proceso sencillo y rentable de desmetalización para la eliminación de los metales totales por debajo de 1 ppm de aceites vegetales / aceites/grasas animales evitando el uso de las etapas de lavado con agua y centrifugado. Puesto que la presente invención evita el lavado con agua, esto hace al proceso respetuoso con el medio ambiente y libre de efluentes. El efecto sinérgico debido al uso simultáneo de ácido fosfórico y cítrico potencia el rendimiento y reduce la cantidad total de ácido requerida, en comparación con cualquier ácido individual. La arcilla usada en la presente invención se recicla mediante reciclado en contracorriente para minimizar el consumo total de arcilla. La ventaja en la presente invención se consigue reciclando la arcilla de la fase posterior a la fase previa y cargando la fase final con arcilla fresca. Finalmente, el aceite se trata con resina de intercambio iónico para reducir los metales totales por debajo de 1 ppm. La invención no implica el uso de etapas de lavado con agua y centrifugado en este proceso.

50 **Breve descripción del dibujo adjunto**

El anterior y/u otros aspectos de la presente invención resultarán más evidentes mediante la descripción de ciertas realizaciones ejemplares de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra un esquema de flujo de proceso ejemplar que representa las técnicas descritas.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona un proceso respetuoso con el medio ambiente para la eliminación de los metales totales por debajo de 1 ppm en aceites vegetales / aceites/grasas animales. Se usa simultáneamente ácido fosfórico y ácido cítrico de manera que su efecto sinérgico reduce la cantidad requerida de dichos ácidos. El proceso se realiza sin una etapa de lavado con agua, lo que hace al proceso libre de efluentes. Esto reduce el consumo de arcilla mediante reciclado.

10 La mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico tiene un efecto sinérgico que reduce la cantidad requerida de ácido. La proporción de estos ácidos requerida para el proceso es muy baja, y varía de 0,01 a 0,10% en peso. La proporción preferida para el ácido fosfórico es de 0,02 a 0,08% en peso y la proporción más preferida es de 0,03 a 0,05% en peso con respecto a los aceites/grasas usados; las proporciones correspondientes de ácido cítrico son de 0,01 a 0,10% en peso, la proporción preferida es de 0,02 a 0,08% en peso y la proporción más preferida es de 0,02 a 0,04% en peso. El proceso se realiza a una temperatura de 40-100°C con agitación constante. La proporción de arcilla usada varía de 0,5 a 15 5% en peso y la temperatura de la arcilla varía de 80-100°C durante 30-90 minutos con agitación después del mezclado con ácido. El tratamiento con la arcilla se realiza, preferiblemente, en múltiple fases con arcilla fresca y/o arcilla reciclada en un movimiento en contracorriente. Puede añadirse arcilla fresca en todas las fases del tratamiento con arcilla y la arcilla usada es extrae de cada fase de tratamiento con arcilla o se añade arcilla fresca en la última fase de tratamiento con arcilla y la arcilla usada se extrae de la primera fase de tratamiento con arcilla. La arcilla reciclada se separa empleando un separador de tipo hidrociclón. La arcilla usada se separa empleando un filtro prensa. Para llevar el contenido de metal incluso por debajo de 1 ppm según esta invención, se requiere que los aceites/grasas tratados con ácido y arcilla se traten finalmente con una resina de intercambio iónico. La resina de intercambio iónico se selecciona entre uno o más de estireno, poliestireno reticulado, resina poliacrílica reticulada o polimetacrílica o reticulada. Estas resinas pueden estar disponibles en el mercado y están en forma de gel, macroporoso o isoporoso. Dicho tratamiento con la resina de intercambio iónico se realiza usando dos lechos de resina de intercambio iónico que funcionan en modo 20 alterno de desmetalización y regeneración. La regeneración de la resina de intercambio iónico se realiza haciendo circular un alcohol como alcohol isopropílico y disolución diluida de un ácido inorgánico como HCl.

25 Los aceites/grasas pueden seleccionarse preferiblemente de fuentes vegetales y/o animales. El aceite vegetal comestible y no comestible se selecciona, preferiblemente, de uno o más de aceite de jatrofa, aceite de karanja, aceite de ricino, aceite de salvado de arroz, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de colza etc. El 30 aceite/grasa animal se selecciona, preferiblemente, de uno o más de aceite de pescado, manteca de cerdo, etc. No hay necesidad de ningún lavado con agua de los aceites/grasas tratados en el proceso. Los contaminantes metálicos pueden ser uno o más de P, Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe.

35 Se ha encontrado en el proceso, sorprendentemente, que el uso simultáneo de ácidos fosfórico y cítrico reduce la cantidad total de ácido requerida, en comparación con cualquier ácido individual. Se ha encontrado también en el proceso que la arcilla usada puede reciclarse, por lo tanto, se minimiza su consumo total. Además, se ha encontrado que el uso de la resina de intercambio iónico reduce el metal total por debajo de 1 ppm.

40 La invención se describe ahora más específicamente con ayuda de un esquema de flujo del proceso de desmetalización esquemático, mostrado en la Fig 1. En este proceso, se calienta el aceite vegetal hasta 50-60°C y se envía al CSTR-1, donde se añade de 0,02 a 0,05% de ácido fosfórico, cítrico o ambos, y se eleva la temperatura hasta 80-100°C y se mezcla durante 30 a 60 minutos con agitación suave. Una vez completado el mezclado en el CSTR-1, la mezcla se envía al CSTR-2, se mantiene a 80-100°C, donde se añade continuamente arcilla fresca o reciclada del CSTR-3 con mezclado durante 30 a 60 minutos. Una vez completado el mezclado en el CSTR-2, la mezcla de arcilla y aceite se separa empleando un filtro prensa. La arcilla usada extraída del filtro prensa se envía a evacuación después de la recuperación de las gomas y el aceite. El aceite del filtro prensa se envía al CSTR-3, se mantiene a 80-100°C, donde se añade continuamente arcilla fresca o reciclada del CSTR-4 con mezclado durante 30 a 60 minutos. Una vez completado el mezclado en el CSTR-3, la mezcla de arcilla y aceite se separa empleando un separador de tipo hidrociclón. La arcilla reciclada extraída del separador de tipo hidrociclón se envía al CSTR-2 y el aceite se envía al CSTR-4. En el CSTR-4 se añade arcilla fresca en el intervalo de 0,5 a 3,0% en peso de aceite y continúa el mezclado durante 30-120 minutos. Una vez completado el mezclado en el CSTR-4, la mezcla de arcilla y aceite se separa empleando un separador de tipo hidrociclón. La arcilla reciclada extraída del separador de tipo hidrociclón se envía al CSTR-3 y el aceite tratado que contiene por debajo 5 ppm de metal se envía a la resina de intercambio iónico para reducir el metal por debajo de 1 ppm. De una manera similar, pueden emplearse más de 3 fases de mezclado con arcilla. El proceso evita el uso de lavado con agua, minimiza el consumo total de ácido y reduce también el uso de arcilla mediante reciclado.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 a 9 son comparativos.

Ejemplo-1

- 5 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,2 g de ácido fosfórico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-1 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-1

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	14
Na	5	3
Ca	91	15
Mg	82	11
Fe	57	6
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	49

Ejemplo-2

- 10 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,1 g de ácido fosfórico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-2 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-2

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	24
Na	5	3
Ca	91	4
Mg	82	6
Fe	57	-
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	1
Mn	3	-
Total	413	38

Ejemplo-3

5 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,2 g ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-3 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-3

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	10
Na	5	2
Ca	91	6
Mg	82	3
Fe	57	5
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	32

Ejemplo-4

10 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,1 g ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-4 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-4

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	18
Na	5	-
Ca	91	14
Mg	82	5
Fe	57	8
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	45

Ejemplo-5

5 Se calentaron 200 g de aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,1 g de cada uno de ácido fosfórico y ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-5 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-5

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	1
Na	5	4
Ca	91	1
Mg	82	-
Fe	57	-
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	6

Ejemplo-6

10 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,10 g de ácido fosfórico y 0,04 g de ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-6 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-6

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	2
Na	5	-
Ca	91	1
Mg	82	-
Fe	57	-
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	3

Ejemplo-7

5 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,10 g de ácido fosfórico y 0,02 g de ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Se añaden entonces 10 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realiza de nuevo el tratamiento con arcilla con otros 10 g de arcilla. A continuación en la Tabla-7 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-7

Metal	Contenido de metal en ppm	
	Aceite de jatrofa	Aceite de jatrofa tratado
P	175	4
Na	5	-
Ca	91	2
Mg	82	1
Fe	57	3
Cu	-	-
K	-	-
Zn	-	-
Mn	3	-
Total	413	10

Ejemplo-8

10 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,10 g de ácido fosfórico y 0,04 g de ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Después se añaden 6 g de arcilla con agitación y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se realizó de nuevo el tratamiento con arcilla dos veces con 6 g de arcilla en cada etapa. A continuación en la Tabla-8 se da el contenido de metales del aceite de jatrofa en crudo y el aceite tratado.

Tabla-8

Metal	Contenido de metal en ppm		
	Aceite de jatrofa tratado después de la primera fase	Aceite de jatrofa tratado después de la segunda fase	Aceite de jatrofa tratado después de la tercera fase
P	37	5	1
Na	4	5	-
Ca	13	3	1
Mg	10	6	-
Fe	22	2	1
Cu	-	-	-
K	-	-	-
Zn	2	-	-
Mn	1	-	-
Total	89	20	3

Ejemplo-9

5 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,10 g de ácido fosfórico y 0,04 g de ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Después, se añadió con agitación la arcilla reciclada separada de la segunda fase del experimento anterior y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se trata de nuevo con arcilla reciclada separada de la tercera fase del experimento anterior. El producto filtrado se trató con 6 g de arcilla fresca.

A continuación en la Tabla-9 se da el contenido de metal después del tratamiento. Es evidente, a partir de estos ejemplos, que el uso de arcilla fresca se ha minimizado en un tercio reciclando la arcilla de una manera en contracorriente.

Tabla-9

Metal	Contenido de metal en ppm		
	Aceite de jatrofa tratado después de la primera fase	Aceite de jatrofa tratado después de la segunda fase	Aceite de jatrofa tratado después de la tercera fase
P	37	5	1
Na	4	5	-
Ca	13	3	1
Mg	10	6	-
Fe	22	2	1
Cu	-	-	-
K	-	-	-
Zn	2	-	-
Mn	1	-	-
Total	89	20	3

10 *Ejemplo-10*

15 Se calentaron 200 g aceite de jatrofa que contenía 413 ppm de metales hasta 50°C seguido del mezclado de 0,10 g de ácido fosfórico y 0,04 g de ácido cítrico. La temperatura se aumenta a 90°C y el mezclado continuó durante 60 minutos. Después, se añadió con agitación la arcilla reciclada separada de la segunda fase del experimento anterior y se mantiene a 90°C durante 90 minutos. La mezcla de reacción se filtra y se trata de nuevo con arcilla reciclada separada de la tercera fase del experimento anterior. El producto filtrado se trató con 6 g de arcilla fresca.

El aceite tratado de la tercera fase del tratamiento de la arcilla se envía a una resina de intercambio iónico para reducir el metal por debajo de 1 ppm. A continuación en la Tabla-10 se da el contenido de metal después del tratamiento.

Tabla-10

Metal	Contenido de metal en ppm			
	Aceite de jatrofa tratado después de la primera fase	Aceite de jatrofa tratado después de la segunda fase	Aceite de jatrofa tratado después de la tercera fase	Aceite tratado después de la resina de intercambio iónico
P	37	5	1	-
Na	4	5	-	-
Ca	13	3	1	-
Mg	10	6	-	-
Fe	22	2	1	-

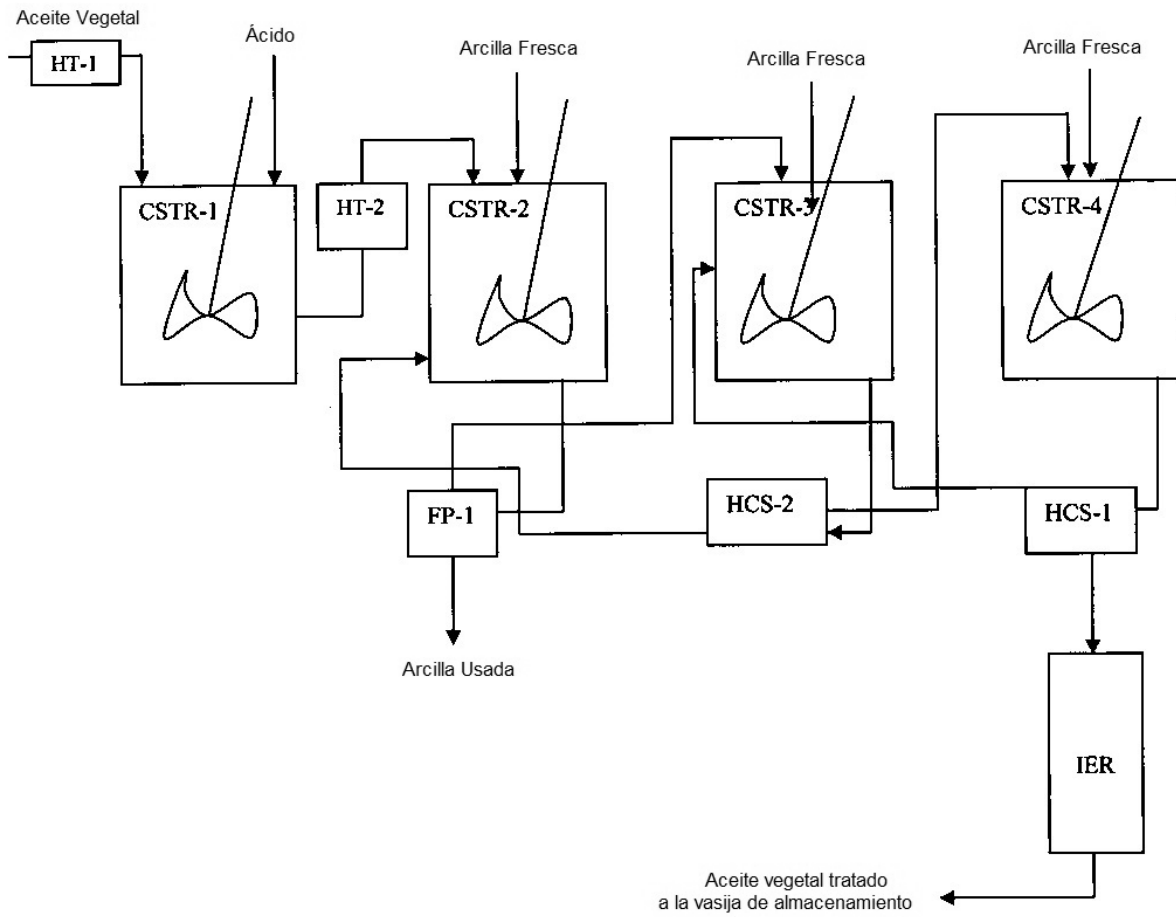
Tabla-10

Metal	Contenido de metal en ppm			
	Aceite de jatropa tratado después de la primera fase	Aceite de jatropa tratado después de la segunda fase	Aceite de jatropa tratado después de la tercera fase	Aceite tratado después de la resina de intercambio iónico
Cu	-	-	-	-
K	-	-	-	-
Zn	2	-	-	-
Mn	1	-	-	-
Total	89	20	3	-

Habiendo descrito la invención en detalle con referencia particular a los ejemplos ilustrativos dados anteriormente y los dibujos adjuntos, se definirá ahora de forma más específica por medio de las reivindicaciones adjuntas dadas a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso respetuoso con el medio ambiente para la eliminación de los metales totales por debajo de 1 ppm en aceites vegetales / aceites/grasas animales, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 5 tratar una alimentación que comprende aceites vegetales / aceites/grasas animales con un ácido inorgánico, que puede ser ácido fosfórico, y un ácido orgánico, que puede ser ácido cítrico, para obtener una mezcla de reacción; y
- tratar la mezcla de reacción con arcilla en una o más fases,
- 10 caracterizado por que una cantidad de ácido fosfórico usado está en el intervalo de 0,01 a 0,10% en peso; una cantidad de ácido cítrico usado está en el intervalo de 0,01 a 0,10% en peso y una cantidad de arcilla usada está en el intervalo de 0,5 a 5,0% en peso, siendo el % en peso con respecto a los aceites/grasas; de manera que su efecto sinérgico potencia el rendimiento y reduce la cantidad requerida de dichos ácidos, y por que el proceso se realiza sin una etapa de lavado con agua, lo que hace al proceso libre de efluentes y por que reduce el consumo de arcilla, comprendiendo el proceso además poner en contacto el producto así obtenido con una resina de intercambio iónico para bajar el contenido de metal a menos de 1 ppm.
- 15 2. El proceso según la reivindicación 1, comprende una o más de una fases de tratamiento con arcilla, con 0,5 a 5,0% de arcilla de aceite a 80-100°C durante 30-90 minutos con agitación después del mezclado con ácido.
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde el ácido fosfórico usado está en el intervalo de 0,02 a 0,08% en peso y, más preferiblemente, de 0,03 a 0,05% en peso con respecto a los aceites/grasas usados y el ácido cítrico usado está en el intervalo de 0,02 a 0,08% en peso y, más preferiblemente, de 0,02 a 0,04% en peso con respecto a los aceites/grasas usados.
- 20 4. El proceso según la reivindicación 1, que se lleva a cabo a una temperatura de 40-100°C con agitación constante.
5. El proceso según la reivindicación 1, en donde la proporción de arcilla usada varía de 0,5 a 5% en peso con respecto a los aceites/grasas usados en un intervalo de temperatura de 80-100°C.
6. El proceso según la reivindicación 1, en donde la arcilla se usa en múltiple fases con arcilla fresca y/o arcilla reciclada.
- 25 7. El proceso según la reivindicación 1, en donde la resina de intercambio iónico se selecciona entre una o más de matriz de estireno, poliestireno reticulado, resina poliacrílica reticulada o polimetacrílica reticulada.
8. El proceso según la reivindicación 1, en donde la resina de intercambio iónico se selecciona entre las resinas disponibles en el mercado en forma de gel, macroporoso o isoporoso.
9. El proceso según la reivindicación 1, en donde el tratamiento de intercambio iónico se realiza usando dos o más de dos lechos de resina de intercambio iónico que opera en modo alterno de desmetalización y regeneración.
- 30 10. El proceso según la reivindicación 9, en donde la regeneración de la resina de intercambio iónico se realiza haciendo circular un alcohol como alcohol isopropílico y una disolución diluida de un ácido inorgánico como HCl.
11. El proceso según la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal se selecciona entre uno o más de aceite de jatrofa, aceite de karanja, aceite de ricino, aceite de salvado de arroz, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de colza, etc. y el aceite/grasa animal se selecciona entre uno o más de aceite de pescado, manteca de cerdo.
- 35 12. El proceso según las reivindicaciones 1 y 9, en donde los contaminantes metálicos incluyen P, Na, K, Ca, Mg, Cu, ZN, Mn y Fe o cualquier otro contaminante metálico.



HT = Calentador, CSTR = Reactor Continuo de Mezcla Perfecta, HCS = Separador de Hidrociclón, FP = Filtro Prensa, IER = Resina de Intercambio Iónico

Figura 1