

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 413**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C11B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2011 PCT/EP2011/068744**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055909**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11776747 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2633005**

54 Título: **Método para producción de biodiesel y precursor de biodiesel**

30 Prioridad:

26.10.2010 EP 10188876

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

25.10.2018

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)

**Arabellastrasse 4a
81925 München, DE**

72 Inventor/es:

**SOHLING, ULRICH;
RUF, FRIEDRICH;
GEISSLER, BEATE y
MILLAN, HERMINIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 413 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

Método para producción de biodiesel y precursor de biodiesel

La invención se refiere a un método para la producción de biodiesel y precursor de biodiesel.

Debido a su equilibrio neutral de dióxido de carbono y procesos de producción mejorados, el biodiesel atrae cada vez más atención como una alternativa al combustible diésel petroquímico convencional. En algunos países, por ejemplo, dentro de la Unión Europea, el combustible diésel debe contener una cantidad definida de biodiesel.

El biodiesel se deriva de los triglicéridos mediante una reacción de transesterificación o alcoholisis en la que un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles del respectivo éster alquílico de ácido graso. El proceso es una secuencia de tres reacciones reversibles, en las que el triglicérido en una reacción etapa a etapa se transforma en diglicérido, monoglicérido y glicerol. En cada etapa, se consume un mol de alcohol y se produce un mol del correspondiente éster de ácido graso. En la mayoría de los procesos realizados a escala industrial, se usa metanol como alcohol. Sin embargo, también está disponible comercialmente el biodiesel que comprende un éster etílico o propílico de ácido graso. Con el fin de desplazar el equilibrio hacia el lado del éster alquílico de ácido graso, el alcohol, en particular metanol, se añade en exceso sobre la cantidad estequiométrica en la mayoría de las plantas comerciales de producción de biodiesel. Una ventaja adicional de la metanolisis de triglicéridos es que durante la reacción se producen éster metílico de ácidos grasos y glicerol como productos principales, que son difícilmente miscibles y de ese modo forman fases separadas con una fase superior de éster y una fase inferior de glicerol. Al eliminar el glicerol de la mezcla de reacción, se puede lograr una alta tasa de conversión.

Los detalles para la fabricación de biodiesel se pueden encontrar en M. Mittelbach, C. Remschmidt, "Biodiesel The comprehensive Handbook", Graz, 2004; ISBN 3-200-00249-2.

Para lograr una combustión definida del biodiesel, es necesario disminuir en la medida de lo posible la cantidad de mono-, di-, y triglicéridos residuales, así como de jabones y glicerol. Según la norma DIN EN 14214, el biodiesel puede contener hasta el 0,2 % en peso de monoglicéridos, hasta el 0,8 % en peso de diglicéridos, y hasta el 0,2 % en peso de triglicéridos. Por lo tanto, en la práctica habitual se realiza un lavado con agua para eliminar jabones, así como metanol, glicerol, y mono- y diglicéridos residuales.

Como el biodiesel se produce a partir de materias primas naturales, las concentraciones de impurezas al igual que su composición varían dentro de amplios intervalos. Esto podría conducir a dificultades durante la producción del biodiesel. A menudo se crean cantidades menores de pequeñas precipitaciones que pueden conducir, por ejemplo, a una obturación del filtro cuando se enfría el biodiesel a temperatura ambiente después de la producción o cuando se almacena durante un período de tiempo más largo. Un tipo de sustancias que conducen a precipitaciones en el biodiesel producido por la transesterificación del aceite vegetal son los glicósidos y, especialmente los esterilglicósidos. Las esterinas son esteroides derivadas de la colesteroína que tienen solamente un grupo hidroxilo en la posición C-3, pero aparte de eso no tienen grupo funcional alguno. En su mayoría muestran un doble modo en la posición 5/6, más raramente también en las posiciones 7/8 u 8/9. Formalmente representan alcoholes y, por lo tanto, a menudo se designan como esteroides. Los esterilglicósidos que ocurren naturalmente comprenden a menudo, -además del glicósido unido a la esterina-, un ácido graso con el que se acila el grupo hidroxilo primario del sacárido. Por lo tanto, son muy solubles en aceites y grasas vegetales y animales. Estos esterilglicósidos no acilados son casi insolubles en el biodiesel. Por lo tanto, los esterilglicósidos no acilados están presentes como partículas muy pequeñas flotantes que, por ejemplo, pueden actuar como semillas para la cristalización de otros compuestos. Por consiguiente, se pueden reafirmar las dificultades causadas, por ejemplo, por los monoglicéridos aún presentes en el biodiesel. Los esterilglicósidos no acilados incluso en concentraciones muy pequeñas pueden conducir a la precipitación de agregados sólidos en el biodiesel. A temperatura ambiente concentraciones en un intervalo de ppm de dos dígitos ya pueden causar la formación de turbidez en el biodiesel. Los esterilglicósidos no acilados muestran un punto de fusión muy alto de alrededor de 240°C. Por lo tanto, las turbiedades o precipitaciones causadas por los esterilglicósidos no acilados no se pueden resolver simplemente calentando el biodiesel a una temperatura más alta. Si ya hay depósitos en el filtro, en un corto período de tiempo se obstruirá por completo el filtro si los esterilglicósidos no acilados están presentes en el biodiesel.

Después del proceso de producción, finalmente se analiza el biodiesel. Cuando se afirma que no se ha pasado la prueba con respecto a la obturación del filtro, debido a que el biodiesel final todavía contiene pequeñas cantidades de esterilglicósido no acilado, no se puede liberar este biodiesel.

Un proceso, conocido del estado de la técnica, para la separación de componentes como, por ejemplo, los esterilglicósidos del biodiesel, se basa en el enfriamiento del biodiesel en bruto a bajas temperaturas y la subsiguiente filtración. Alternativamente, la precipitación que deriva de los esterilglicósidos se puede eliminar por centrifugación. Estos procesos, sin embargo, requieren mucho tiempo y energía.

Otra contaminación crítica del biodiesel es el fósforo en la forma unida orgánicamente. Se introduce en el biodiesel por los fosfátidos (fosfolípidos). La actual legislación europea (EN 14214) limita el contenido de P en el biodiesel final a 4 ppm. Además, es de esperar que el límite para el fósforo y también para los esterilglicósidos disminuya aún más.

En la producción actual de biodiesel, los fosfátidos se eliminan de la fase del aceite. Esto significa que los productores de biodiesel necesitan emplear/comprar aceite con un bajo contenido de fosfátidos o tratar previamente los aceites. La eliminación de los fosfátidos del aceite comestible se llama desgomado. Este proceso como se practica actualmente dentro del estado de la técnica implica el tratamiento del aceite en bruto con agua y/o con un ácido acuoso. Sin embargo, este tratamiento no eliminará suficientemente los compuestos de fósforo para obtener un aceite que, después de un proceso de producción de biodiésel, ya cumpla con la actual norma de la Unión Europea EN 14214.

Los adsorbentes para la eliminación de fosfátidos y para la reducción de iones metálicos de aceites vegetales están ya disponibles en el mercado, como por ejemplo un adsorbente a base de gel de sílice de la empresa Grace que se vende bajo la marca comercial Trisyl®. Además, en el mercado están disponibles adsorbentes a base de tierra blanqueadora de Süd-Chemie AG, Moosburg.

El Documento de Patente Europea de Número EP 0185182 B1 (equivalente al Documento de Patente de los Estados Unidos de Número US 4.629.588) de Grace describe un gel de sílice amorfo con diámetros de poro entre 60 y 5.000 Å que es adecuado para la eliminación de trazas de metal de los triglicéridos. En la presente invención se señala especialmente a la aplicación en aceite de soja.

En una serie de Documentos de Patentes adicionales, Trisyl® ahora se combina con otros adsorbentes respectivamente, el silicio amorfo se combina con otros de superficie modificada de otras patentes, respectivamente. De ese modo, el Documento de Patente de Europa de Número EP 340717 A2 de Grace describe un tratamiento de adsorción de dos fases (dos etapas) de aceite vegetal, por el que el aceite se pone en contacto con un gel de sílice amorfo en la primera etapa con el fin de eliminar los fosfolípidos y los jabones. En una segunda etapa, el aceite se conduce a través de un lecho compacto de tierra decolorante para eliminar los pigmentos (cuerpos coloreados). Otros Documentos de Patentes que cubren el uso de sílice en el desgomado son EP 295418 B1 de Grace, EP 507217 A1 de Grace y EP 0507424 A1 de Grace.

Las consecuencias de un contenido de esterilglicósidos en la calidad del biodiesel y el análisis de los esterilglicósidos se describen, por ejemplo, en: Identification and Occurrence of Steryl Glycosides in Palm and Soy Biodiesel, V. van Hoed y col., J. A. Oil Chem. Soc. (2.008) 85, 701-709, en: The Identification and Quantification of Steryl Glycosides in Precipitates from Commercial Biodiesel, R. A. Moreau, K. M. Scott, M. J. Haas, J. Am. Oil. Chem. Soc. (2008) 85, 761-770, et al., y en Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends, Tang, H. et al., Fuel 87 (2008) 3.006-3.017. Se pueden encontrar detalles adicionales en el Documento de Patente de Número WO 2010102952 (A1) de Novozymes. Los esterilglicósidos son glicósidos procedentes de un esteroide, por ejemplo, sitosterol, y un sacárido, por ejemplo, glucosa. En los tejidos vegetales y en los aceites vegetales, los esterilglicósidos se producen de forma natural tanto en la forma de esterilglicósidos libres (FSG, por sus siglas en inglés) como en la forma de esterilglicósidos acilados (ASG, por sus siglas en inglés). En estos últimos, la posición 6 del sacárido está esterificada con un ácido graso de cadena larga. En condiciones alcalinas, se rompe este enlace éster entre la glucosa y el ácido graso, y un esterilglicósido acilado se convierte en su forma libre. Dicha reacción secundaria se produce durante la transesterificación, lo que da como resultado una concentración de FSG (por sus siglas en inglés) aumentada en el biodiesel en comparación con su cantidad inicial en el aceite de materia prima.

Los modernos motores presentan un diseño sofisticado que incluye pequeñas aberturas para la inyección del combustible, protegidas por filtros específicos. El contenido de contaminantes insolubles en el biodiesel es un parámetro estrechamente monitoreado, ya que un exceso de ellos podría causar problemas operativos en los vehículos debido a la obstrucción de los filtros del motor.

Puede ocurrir una sedimentación excesiva en el biodiesel muy por encima de su punto de enturbiamiento. Este fenómeno se detecta con frecuencia en el biodiésel de soja y de palma, e induce a una serie de consecuencias no deseadas tanto en la producción como en las etapas de control de calidad. En el comienzo de la cristalización, se dispersa una nube de pequeñas partículas a través de todo el volumen del biodiesel. Esto causa una apariencia turbia del producto, marcada por la pérdida de transparencia y brillo. A medida que progresa la sedimentación, se forman depósitos en el fondo de los tanques de almacenamiento del biodiesel. En casos particulares, la turbidez se manifiesta en un breve período de tiempo después de la producción del biodiesel y a temperaturas bastante altas (60°C). Luego, se ve afectado el equipo de procesamiento aguas arriba del parque de tanques, y puede ser necesario el mantenimiento frecuente de intercambiadores de calor y centrifugadoras por las incrustaciones. Como resultado, la turbidez impide que el producto satisfaga los requisitos de contaminación/filtrabilidad según los estándares de calidad del biodiesel, por ejemplo, la norma europea EN 14214, y la ASTM D6751 adoptada en los Estados Unidos.

Recientemente, en los sistemas de combustible de mezcla se relacionó el problema de los depósitos sobre los filtros obstruidos de los vehículos con la presencia de esterilglicósidos libres (FSG, por sus siglas en inglés).

Por consiguiente, la eliminación de esterilglicósidos del biodiesel es, por lo tanto, a menudo necesaria, y se indican unos pocos métodos basados en la filtración o adsorción en el Documento de Patente de Número WO 2007/076163 que describe un proceso para tratar el biodiesel poniéndolo en contacto con un compuesto que es capaz de eliminar

5 esterilglicósidos del biodiesel mediante adsorción; el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2007/0175091 describe un método para eliminar impurezas del biodiesel que comprende: (a) convertir un material de alimentación en biodiesel con una temperatura superior a 98°C; (b) enfriar el biodiesel a un intervalo de temperaturas suficiente para formar partículas de impurezas; y (c) filtrar el biodiesel enfriado para eliminar las partículas; y el Documento de Patente de Número WO 2008/051984 describe un método para hacer pasar una corriente de biodiesel a través de un filtro con un límite de peso molecular de menos de 1.000.000 g/mol.

10 Sin embargo, estos métodos para eliminar de forma física los esterilglicósidos están asociados con una pérdida del rendimiento en biodiesel. Por lo tanto, aún existe una necesidad de procesos alternativos para eliminar esterilglicósidos del biodiesel con baja pérdida del rendimiento, proporcionar productos que puedan cumplir con los estándares de calidad del biodiesel en relación a la contaminación y filtrabilidad, y que no sufran de problemas de obstrucción del filtro de combustible.

Una alternativa son los procesos enzimáticos para el tratamiento con biodiesel como se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente de Número WO 2009106360 A2, y el otro es eliminar los esterilglicósidos ya del aceite vegetal junto con el desgomado.

15 La publicación "Glycolipids of the Recovered Palm Oil from Spent Earth in the Physical Refining Process" por M. Yamaoka, P. Jenvanitpanjakul, A. Tanaka, J. Jpn. Oil Chem. Soc. Vol. 38, No. 7 (1989), página 572 describe el enriquecimiento de glicolípidos sobre tierra blanqueadora agotada.

20 Para la eficiencia de todo el proceso de producción del biodiesel a partir de un aceite comestible, un inconveniente es eliminar los fosfátidos en el aceite en una primera etapa y, -en una fase posterior y en una segunda etapa después de la producción de biodiesel-, disminuir el contenido de los esterilglicósidos en el biodiesel. Por lo tanto, todo el proceso sería mucho más eficiente si se pudieran eliminar de la fase del aceite y en una única etapa los esterilglicósidos junto con los fosfátidos. Además, en caso de que exista la posibilidad de eliminar del aceite en bruto los esterilglicósidos no acilados, pero también los acilados, no tendría lugar la formación de nuevos esterilglicósidos no acilados durante el proceso de producción de biodiesel.

25 De este modo, existe una necesidad de un método mejorado y simplificado para tratar previamente aceites y grasas en bruto y/o desgomados antes de someterlos al proceso de producción de biodiesel. Además, existe una necesidad particular de un método para eliminar fosfátidos y esterilglicósidos antes de someter el aceite a un proceso de producción de biodiesel.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que los fosfátidos y los esterilglicósidos se pueden eliminar del aceite comestible al mismo tiempo. Esto se puede lograr con adsorbentes individuales adecuados que muestren capacidades de adsorción significativas tanto para los fosfátidos como para los esterilglicósidos, o con una mezcla de adsorbentes.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para la producción de biodiesel y precursor de biodiesel, que comprende las etapas de:

35 a) proporcionar aceite en bruto con un contenido de fósforo de más de 10 ppm y un contenido de esterilglicósidos de más de 5 ppm;

40 b) poner en contacto dicho aceite en bruto procedente de la etapa a) con al menos un adsorbente en donde el al menos adsorbente comprende una mezcla de una arcilla esméctica y una fase amorfa formada de SiO₂ que comprende más del 30 % en peso, y menos del 90 % en peso, y en donde la puesta en contacto del aceite en bruto y el al menos un adsorbente se lleva a cabo a una temperatura de 10°C a 100°C, y a una presión de vacío;

c) separar el adsorbente del aceite;

d) someter el aceite obtenido de la etapa c) a un proceso de producción de biodiesel; y

e) obtener el aceite conforme con la norma de la Unión Europea EN 14214 con relación a los contenidos de fósforo y esterilglicósidos como se menciona en el método de prueba de la Norma EN 12662 de la etapa d).

45 El método según la presente invención permite la producción de biodiesel sin más tratamientos previos o posteriores con respecto a la eliminación tanto del fósforo como de los esterilglicósidos (no)acilados. El aceite en bruto obtenido por el método según la presente invención se puede someter directamente a un proceso de producción de biodiesel, ya que el biodiesel cumplirá automáticamente con la norma de la Unión Europea EN 14214 con respecto a los contenidos de fósforo y esterilglicósidos. De ese modo, no hay necesidad de un tratamiento separado del biodiesel que consuma tiempo y energía, debido a que especialmente los esterilglicósidos no acilados ya se habrían eliminado del aceite en bruto y no se pueden formar nuevos esterilglicósidos no acilados durante el proceso de producción del biodiesel debido a una eliminación también de los esterilglicósidos acilados del aceite en bruto.

50 De ese modo, una realización preferida de la presente invención se dirige a un proceso que comprende la etapa d) de someter el aceite obtenido en la etapa c) a un proceso de producción de biodiesel, en donde, el proceso de

producción de biodiesel se lleva a cabo directamente después de la separación del adsorbente del aceite (etapa c) sin necesarios (pre)tratamientos y eliminación de sustancias adicionales. El biodiesel obtenido después del proceso de producción de biodiesel de la etapa d) es biodiesel que ya cumple con la norma de la Unión Europea EN 14214 con respecto a los contenidos de esterilglicósidos y fósforo. La presente invención comprende además la etapa e) de obtener un biodiesel que cumple con la norma de la Unión Europea EN 14214 de la etapa d) con respecto a los contenidos de esterilglicósidos y fósforo. Así, se debe considerar que en realidad no existe especificación alguna para el contenido de esterilglicósidos en la norma de la Unión Europea EN 14214, aunque los residuos sólidos creados por los esterilglicósidos están contenidos en la especificación para los límites de la contaminación total (partículas sólidas, límite 24 mg/g) determinados por el método de prueba de la norma EN 12662.- En realidad, los límites para los esterilglicósidos están en discusión.

Cuando se produce biodiésel según el método de la presente invención, no hay necesidad de un refinado del biodiesel en bruto que consume tiempo y energía para eliminar el fósforo y, en particular, para los esterilglicósidos debido a que ya se han eliminado del aceite en bruto. Además, no se formarán nuevos esterilglicósidos no acilados durante el proceso de producción del biodiesel debido a que ya se han eliminado los esterilglicósidos acilados del aceite en bruto. Por lo tanto, el método de la presente invención proporciona muchas y significativas ventajas sobre los métodos y procesos que actualmente se practican y se conocen del estado de la técnica.

Los aceites en bruto usados como materiales de partida en la producción de biodiesel y de precursores de biodiesel se pueden obtener, por ejemplo, de fuentes vegetales o de fuentes de grasa animal. Los aceites preferidos para usar en el método según la presente invención son aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de soja, aceite de palma y también posibles mezclas de estos aceites. También son adecuados aceite de linaza, sebo de ternera y aceite de freír reciclado, aceite de jatrofa, y aceites de algas. Generalmente, sin embargo, el método de la presente invención se puede aplicar a cualquier aceite de fuente vegetal o animal conocida por una persona experta en la técnica. El aceite en bruto tratado dentro del método de la presente invención tiene un contenido de fósforo de más de 10 ppm, preferiblemente de más de 15 ppm, y lo más preferido de más de 20 ppm. Además, el aceite en bruto tratado dentro del método de la presente invención tiene un contenido de esterilglicósidos de más de 10 ppm, preferiblemente más de 15 ppm, y lo más preferido más de 20 ppm.

El biodiesel se deriva de los triglicéridos mediante una reacción de transesterificación o de alcoholisis en la que un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles del respectivo éster alquílico de ácido graso. El proceso es una secuencia de tres reacciones reversibles, en las que el triglicérido en una reacción etapa a etapa se transforma en diglicérido, monoglicérido y glicerol. En cada etapa, se consume un mol de alcohol y se produce un mol del correspondiente éster de ácido graso. En la mayoría de los procesos realizados a escala industrial, se usa metanol como alcohol. Sin embargo, también está disponible comercialmente biodiesel que comprende un éster etílico o propílico de ácido graso. En la mayoría de las plantas comerciales de producción de biodiesel, con el fin de desplazar el equilibrio hacia el lado del éster alquílico de ácido graso, el alcohol, en particular metanol, se añade en un exceso sobre la cantidad estequiométrica. Una ventaja adicional de la metanolisis de los triglicéridos es que durante la reacción se producen glicerol y éster metílico de ácido graso como productos principales, que son difícilmente miscibles y de ese modo se forman fases separadas con una fase superior de éster y una fase inferior de glicerol. Al eliminar el glicerol de la mezcla de reacción, se puede lograr una alta tasa de conversión. La transesterificación se puede realizar como un proceso de una única etapa o como un proceso de múltiples etapas. En el último proceso, únicamente se añade una porción del metanol requerido en cada etapa, y después de cada etapa del proceso se separa la fase de glicerol. El metanol tiene poca solubilidad en aceites y grasas y, por lo tanto, al comienzo del proceso de transesterificación, se deben mezclar completamente la fase superior de metanol y la fase inferior de aceite. Durante la metanolisis se producen ésteres metílicos de ácidos grasos que son fácilmente miscibles en metanol. Además, los glicéridos y jabones parciales pueden actuar como emulsionantes entre los materiales de partida y, de ese modo, la mezcla de reacción se vuelve homogénea después de un período de inducción inicial. En el curso de la reacción posterior, se producen cantidades crecientes de glicerol que no son miscibles con los ésteres metílicos de ácidos grasos y, por lo tanto, se establece una separación de fases con una fase superior de éster y una fase inferior de glicerol.

La alcoholisis de triglicéridos está catalizada por un catalizador alcalino o ácido. La catálisis alcalina es, con mucho, el tipo de reacción más comúnmente usada para la producción comercial de biodiesel. La transesterificación de catálisis alcalina se puede realizar ventajosamente en condiciones suaves y con altas tasas de conversión y, por lo tanto, requiere tiempos de reacción comparativamente cortos. Además, los catalizadores básicos son menos corrosivos para los equipos industriales, de modo que permiten el uso de un material de acero al carbono menos costoso. En la mayoría de las plantas comerciales de producción de biodiesel, la transesterificación se realiza con catálisis alcalina homogénea. El anión alcóxido requerido para la reacción se produce disolviendo directamente un alcoholato alcalino en el alcohol, haciendo reaccionar el alcohol con un metal alcalino puro o, en caso de metanolisis, añadiendo un hidróxido alcalino al metanol. Debido a la rápida separación de la fase de glicerol en la alcoholisis de los triglicéridos, la mayor parte del catalizador alcalino se elimina de la mezcla de reacción y, de ese modo, los ésteres de ácidos grasos producidos difícilmente entrarán en contacto con el hidróxido y, por lo tanto, únicamente existe una baja tendencia de formación de jabón. El catalizador generalmente se añade en una cantidad de aproximadamente el 0,5 al 1,0 % basado en el peso del aceite. Los detalles para la fabricación del biodiesel se pueden encontrar en M. Mittelbach, C. Remschmidt, "Biodiesel The comprehensive Handbook", Graz, 2004; ISBN 3-

200-00249-2. Alternativamente al metanol, para la producción de biodiesel se pueden emplear otros alcoholes. Especialmente el bioetanol es una alternativa potencial para el metanol.

5 En una realización preferida adicional según la presente invención, el al menos un adsorbente se añade al aceite en bruto en una cantidad de preferiblemente el 0,1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 7 % en peso, más preferiblemente del 0,3 al 6 % en peso, también preferida del 0,5 al 5 % en peso, y lo más preferida en una cantidad del 1 al 4 % en peso. Los porcentajes se refieren a la cantidad de aceite en bruto usado en el método según la invención. De ese modo, el método de la presente invención es particularmente ventajoso ya que únicamente es suficiente una pequeña cantidad de adsorbente para eliminar completamente dos sustancias del aceite en bruto de una vez.

10 En una realización preferida adicional según la presente invención, el al menos un adsorbente se añade al aceite en bruto, preferiblemente con agitación.

15 En la presente invención, la puesta en contacto según la etapa b) del aceite en bruto y del al menos un adsorbente se lleva a cabo a una temperatura de desde 10 a 100°C. Un intervalo de temperaturas preferido es de 15 a 90°C., preferiblemente de 20 a 80°C, y lo más preferido de 21 a 60°C. Cuando el cliente trabaja con aceites, la temperatura normal es de 95°C.

El método según la presente invención se lleva a cabo a presión de vacío.

20 La puesta en contacto del aceite en bruto con el al menos un adsorbente según la etapa b) del método de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente durante al menos 1 minuto, más preferido durante 2 minutos a 12 horas, aún más preferido durante 5 minutos a 6 horas, también preferido durante 10 minutos a 3 horas, y lo más preferido durante 20 minutos a 1,5 horas.

Después del tratamiento, el al menos un adsorbente se separa del aceite por métodos conocidos, por ejemplo, sedimentación, centrifugación o filtración.

25 En una realización preferida particular de la presente invención, el aceite en bruto se somete a un proceso de desgomado previo antes de poner en contacto el aceite en bruto con el al menos un adsorbente. Este tratamiento se lleva a cabo con agua y/o con una disolución acuosa de un ácido, como por ejemplo ácido fosfórico, ácido cítrico o ácido acético. Después de la adición de algunos de estos ácidos, es posible añadir soda cáustica para neutralizar parte de este ácido. Los cambios en el proceso de desgomado previo dependerán de los aceites de partida y de las condiciones de la planta definidas por el cliente.

30 Cuando se somete el aceite en bruto a un desgomado previo con agua y/o con un ácido acuoso, en lo sucesivo se puede reducir considerablemente la cantidad usada del al menos un adsorbente y/o el tiempo de contacto del al menos un adsorbente y el aceite en bruto según la etapa b). De ese modo, es particularmente preferida una cantidad de desde el 0,3 al 5 % en peso combinada con un tiempo de contacto de 15 minutos a 1,5 horas cuando se combina el método según la presente invención con un proceso de desgomado previo.

35 Con el fin de lograr altas capacidades de adsorción, son favorables una alta porosidad y/o una alta área superficial específica. En una realización preferida adicional según la presente invención, la superficie BET del al menos un adsorbente es al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos 70 m²/g, especialmente preferida al menos 100 m²/g, aún más preferida al menos 120 m²/g, y lo más preferida al menos 180 m²/g. Preferiblemente, se usan adsorbentes que tienen una muy alta área superficial de desde 120 a 350 m²/g, más preferida de 180 a 280 m²/g, particularmente preferida de 190 a 250 m²/g, como se determina por el método BET.

40 En otra realización preferida según la presente invención, el al menos un adsorbente tiene un volumen total de poros según BJH de al menos 0,2 ml/g, preferiblemente al menos 0,25 ml/g, más preferido al menos 0,35 ml/g, también preferido al menos 0,45 ml/g, y lo más preferido al menos 0,55 ml/g. Además, en una realización preferida según la presente invención, el al menos un adsorbente tiene un volumen total de poros de menos de 1,2 ml/g, preferiblemente menos de 1,0 ml/g, y lo más preferido menos de 0,8 ml/g. Cuanto mayor es el volumen de los poros del adsorbente, más rápido es el acceso del aceite al adsorbente. Esto conduce automáticamente a una purificación más eficiente del aceite en bruto. Una ventaja particular del método según la invención se basa por lo tanto en efectos cinéticos mejorados. En una realización preferida adicional según la presente invención, el al menos un adsorbente (calculado como SiO₂) es al menos el 45 % en peso, más preferido al menos el 55 % en peso, particularmente preferido al menos el 65 % en peso, y lo más preferido de al menos el 70 % en peso. Según otra realización preferida de la presente invención, el contenido de silicio del al menos un adsorbente (calculado como SiO₂) es menos del 95 % en peso, preferiblemente menos del 85 % en peso, y lo más preferido menos del 80 % en peso.

55 El tamaño de partícula del material adsorbente se ajusta de modo que el material adsorbente se pueda separar sin dificultades del aceite purificado mediante un método adecuado, por ejemplo, filtración, sedimentación o centrifugación dentro de un período de tiempo adecuado. El residuo seco de material adsorbente sobre un tamiz con un tamaño de malla de 63 µm está preferiblemente dentro de un intervalo del 20 al 40 % en peso, y el residuo seco sobre un tamiz de un tamaño de malla de 25 µm está preferiblemente dentro de un intervalo del 50 al 65 % en peso.

Sin embargo, el material adsorbente también se puede proporcionar en forma de, por ejemplo, gránulos, preferiblemente con un diámetro de 0,1 a 5 mm, preferido de 0,2-1 mm.

5 En otra realización preferida según la presente invención, al menos el 60 % de los poros del al menos un adsorbente tiene un diámetro de poro de al menos 140 Å, preferiblemente del 65 al 70 % del volumen total de los poros del adsorbente se proporciona por poros con un diámetro de poro de al menos 140 Å. Además, al menos el 40 %, preferiblemente al menos el 50 %, particularmente preferido del 55 al 60 % del volumen total de los poros se proporcionado por poros con un diámetro de poro de menos de 250 Å, y al menos el 20 %, particularmente preferido del 21 al 25 % del volumen total de los poros se proporciona por poros con un diámetro de poro de 140 a 250 Å. 10 Preferiblemente, menos del 20 % del volumen total de los poros, particularmente preferido menos del 15 %, lo más preferido del 10 al 14 % del volumen total de los poros está formado por poros con un diámetro de > 800 Å.

Aún más preferido, al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 25 %, particularmente preferido al menos el 30 %, y lo más preferido del 33 al 40 % del volumen total de los poros del al menos un adsorbente se proporciona por poros con un diámetro de poro de menos de 140 Å.

15 Aún más preferido, al menos el 10 %, preferiblemente al menos el 13 %, particularmente preferido del 15 al 20 % del volumen total de los poros del al menos un adsorbente se proporciona por poros con un diámetro de poro de 75 a 140 Å.

Todavía más preferido, menos del 40 %, preferiblemente menos del 35 %, particularmente preferido del 25 al 33 % del volumen total de los poros del al menos un adsorbente está formado por poros con un diámetro de poro de 250 a 800 Å.

20 También preferido, preferiblemente al menos el 12 %, particularmente preferido al menos el 14 %, lo más preferido del 15 al 20 % del volumen total de los poros se proporciona por los poros con un diámetro de poro de menos de 75 Å.

25 Aún, preferiblemente menos del 80 %, más preferido menos del 75 %, particularmente preferido del 60 al 70 % del volumen total de los poros del al menos un adsorbente está formado por poros con un diámetro de poro de más de 140 Å.

Más preferido, menos del 60 %, preferiblemente menos del 50 %, particularmente preferido del 40 al 45 % del volumen total de poros del al menos un adsorbente está formado por poros con un diámetro de poro de al menos 250 Å.

30 Los intervalos preferidos del volumen total de los poros en relación con el diámetro del poro se resumen en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Porcentajes preferidos del volumen total de los poros formado por poros de un diámetro de poro distinto para un adsorbente usado en un método según la presente invención.

Diámetro de poro	Preferido	Particularmente preferido	El más preferido
0 - 75 Å	> 12 %	> 14 %	15 - 20 %
75 - 140 Å	> 10 %	> 13 %	15 - 20 %
140 - 250 Å	> 15 %	> 20 %	21 - 25 %
250 - 800 Å	< 40 %	< 35 %	25 - 33 %
> 800 Å	< 20 %	< 15 %	10 - 14 %

35 Tabla 2: Porcentajes preferidos del volumen total de los poros formado por poros de un diámetro de poro distinto para un adsorbente usado en un método según la presente invención.

Diámetro de poro	Porcentaje preferido	Porcentaje particularmente preferido
0 - 250 Å	> 55 %	60 - 80 %
0 - 800 Å	< 90 %	70 - 85 %
> 800 Å	< 30 %	10 - 25 %
75 - 140 Å	< 40 %	20 - 35 %

140 - 250 Å	< 25 %	10 - 20 %
250 - 800 Å	< 20 %	5 - 20 %
75 - 800 Å	< 65 %	50 - 60 %
> 75 Å	< 85 %	60 - 80 %
> 140 Å	< 60 %	30 - 50 %
> 250 Å	< 40 %	25 - 35 %

Además, se describe que el al menos un adsorbente se selecciona del grupo que consiste en arcillas, óxidos orgánicos, óxidos inorgánicos sintéticos, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el al menos un adsorbente se selecciona del grupo que consiste en pirofillitas, sepiolitas, atapulgitas, esmectitas, vermiculitas, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, óxidos de cinc, óxidos de titanio, y mezclas de los mismos.

Una amplia gama de materiales inorgánicos sintéticos son por ejemplo hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido y óxidos de aluminio, así como los correspondientes aluminosilicatos amorfos. Aluminosilicatos preferidos tienen un contenido de Fe_2O_3 de menos del 0,2 % en peso, preferiblemente menos del 0,1 % en peso, y lo más preferido menos del 0,05 % en peso. Son aún más preferidos los aluminosilicatos con un contenido de Na_2O de menos del 0,05 % en peso, preferiblemente menos del 0,01 % en peso, aún más preferido menos del 0,008 % en peso, y lo más preferido menos del 0,005 % en peso. También son preferidos los aluminosilicatos con un contenido de C de menos del 0,5 % en peso, preferiblemente menos del 0,4 % en peso, más preferido menos del 0,3 % en peso, y lo más preferido de menos del 0,2 % en peso.

Según una realización preferida, el al menos un adsorbente consiste en una mezcla de una arcilla esmectítica y una fase de sílice amorfa. Este material adsorbente preferido es homogéneo a escala macroscópica, es decir, es una mezcla íntima de ambas fases. La presencia de una fase esmectítica se puede detectar mediante la prueba de adsorción de azul de metileno descrita más adelante. Este material adsorbente preferido comprende preferiblemente una fase continua de sílice amorfa en la que se insertan fases de esmectita con forma de pequeña plaqueta. Las plaquetas de la fase de la esmectita se distribuyen homogéneamente en la fase de la sílice amorfa continua, y se fijan firmemente en ella. Este adsorbente preferido puede comprender una red de tipo matriz de SiO_2 en la que se insertan partículas muy pequeñas de arcilla. Las partículas de esmectita se deslaminan preferiblemente en un alto grado y, por lo tanto, proporcionan una muy alta área superficial para la adsorción de compuestos que contienen fósforo y esterilglicósidos. Otra ventaja de este material adsorbente preferido es que apenas se hincha durante el proceso de adsorción.

El al menos un adsorbente usado en el método según la invención comprende más del 30 % en peso de una fase amorfa y menos del 90 % en peso, según una realización preferida menos del 80 % en peso, según una realización preferida adicional menos del 75 % en peso, lo más preferido menos del 70 % en peso del material adsorbente. La fase amorfa está formada por SiO_2 .

El al menos un adsorbente comprende una fase de esmectita. De ese modo, en una realización preferida, el al menos un adsorbente comprende preferiblemente menos del 60 % en peso, más preferido menos del 50 %, particularmente preferido menos del 40 % en peso de una fase de esmectita. Según una realización preferida adicional de la invención, la fase de esmectita forma al menos el 10 % en peso, según una realización adicional al menos el 20 % en peso del adsorbente. Generalmente, en el caso de que el adsorbente comprenda una fase de esmectita y una fase amorfa, la relación de fase esmectita/fase amorfa preferiblemente está dentro de un intervalo de 2 a 0,5, más preferido de 1,2 a 0,8.

El adsorbente usado en el método según la invención comprende una matriz formada preferiblemente de gel de sílice y una fase de esmectita, la matriz diluye la fase de esmectita que conduce, dependiendo de la fracción de la fase de esmectita, a una disminución de la relación señal/ruido de las reflexiones típicas de los minerales de esmectita. Por ejemplo, las pequeñas reflexiones angulares de la montmorillonita se ven afectadas por la distancia periódica entre las capas de la estructura de la montmorillonita. Además, las partículas de arcilla fijas en la matriz de SiO_2 están deslaminadas a un muy alto grado lo que conduce a un fuerte ensanchamiento del correspondiente pico de difracción.

En un difractograma de XRD (por sus siglas en inglés) de un adsorbente que comprende una matriz formada preferiblemente de gel de sílice y una fase de esmectita, apenas son visibles las reflexiones por encima del ruido. La relación de señal/ruido para las reflexiones con respecto al material adsorbente, en particular la de la fase de esmectita, está según este adsorbente preferido cerca de 1, y puede estar preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 1,2. Sin embargo, en el difractograma pueden ser visibles reflexiones agudas que se originan a partir de las impurezas del material adsorbente, por ejemplo, cuarzo. Tales reflexiones no se consideran para la determinación de la relación señal/ruido.

- 5 Preferiblemente, el al menos un adsorbente preferido usado en el método según la invención que comprende una matriz formada preferiblemente de gel de sílice y una fase de esmectita no muestra o apenas muestra una reflexión 001 la cual indica la distancia de la capa dentro de la estructura cristalina de las partículas de bentonita. Apenas visible significa que la relación señal/ruido de la reflexión 001 de las partículas de esmectita es preferiblemente menos de 1,2, particularmente preferido la relación está dentro de un intervalo de 1,0 a 1,1.
- 10 La cantidad de la fase de sílice amorfa y de la fase del mineral de arcilla de esmectita presentes en el al menos un adsorbente usado en un método preferido según la invención se puede determinar mediante análisis cuantitativo de difracción de rayos X. Los detalles de dicho método se describen, por ejemplo, en "Hand Book of Clay Science", F. Bergaya, B. K. G. Therry, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Oxford, Ámsterdam, 2006, Capítulo 12.1: I. Srodon, Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals; "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", D. M. Moora and R. C. Reaynolds, Oxford University Press, Nueva York, 1997, página 765.
- 15 La difracción de rayos X cuantitativa se basa en el formalismo del refinamiento de Rietveld. Este algoritmo se desarrolló originalmente por H. M. Rietveld para el refinamiento de estructuras cristalinas. El método ahora se usa comúnmente en mineralogía y, por ejemplo, en la industria del cemento para la cuantificación de fases minerales en muestras desconocidas.
- 20 El algoritmo de refinamiento de Rietveld se basa en un ajuste calculado de un patrón de difracción simulado sobre un difractograma medido. Primero, se determinan las fases minerales mediante la asignación de los picos del difractograma. En base a los minerales determinados, luego se calcula el difractograma en base a la estructura cristalina de los minerales presentes en la muestra, así como en los parámetros específicos de la muestra y del equipo. En los siguientes pasos, se ajustan los parámetros del modelo para obtener un buen ajuste entre el difractograma calculado y el medido, por ejemplo, usando el método de ajuste mínimos cuadrados. Los detalles del método se describen, por ejemplo, en R. A. Young: "The Rietveld Method", Oxford University Press, 1995. El método de Rietveld es capaz de tratar de manera confiable las reflexiones fuertemente superpuestas en el difractograma.
- 25 Para la aplicación de este método al análisis de muestras de minerales, véase, por ejemplo, D. K. McCarthy "Quantitative Mineral Analysis of Clay-bearing Mixtures", en: "The Reynolds Cup" Contest. IUCr CPD Newsletter, 27, 2002, 12-16.
- 30 En la práctica, la determinación cuantitativa de los diferentes minerales en muestras desconocidas se realiza mediante un programa informático disponible comercialmente, por ejemplo, "Seifert AutoQuan" disponible de Seifert/GE Inspection Technologies, Ahrensburg, Alemania.
- 35 En el al menos un adsorbente, además de la fase amorfa y de la fase de esmectita pueden estar presentes otros minerales, preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 40 % en peso, más preferido del 0,5 al 30 % en peso, particularmente preferido del 1 al 20 % en peso, y lo más preferido del 2 al 10 % en peso. Minerales secundarios ejemplares son cuarzo, cristobalita, feldespato y calcita. También pueden estar presentes otros minerales secundarios.
- 40 El al menos un adsorbente adicional más preferiblemente apenas se hincha cuando se deposita en agua. Por lo tanto, se puede separar del aceite en bruto con facilidad después de la puesta en contacto según la etapa b) de la presente invención. Preferiblemente, el al menos un adsorbente tiene un volumen de sedimento en agua después de 1 h de menos de 15 ml/2 g, más preferido de menos de 10 ml/2 g, y lo más preferido de menos de 7 ml/2 g.
- 45 En una realización preferida adicional, el al menos un adsorbente tiene preferiblemente una capacidad de intercambio catiónico de más de 40 meq/100 g, particularmente preferida de más de 45 meq/100 g, y se selecciona lo más preferida dentro de un intervalo de 44 a 70 meq/100 gramos.
- 50 En una realización preferida adicional, el al menos un adsorbente tiene preferiblemente un bajo contenido de aluminio de, calculado como Al_2O_3 , de menos del 15 % en peso, más preferido de menos del 10 % en peso. El contenido de aluminio, calculado como Al_2O_3 , según una realización es de más del 2 % en peso, según una realización adicional más del 4 % en peso.
- 55 En una realización preferida adicional, el al menos un adsorbente comprende Mg, calculado como MgO, en una cantidad de menos del 7 % en peso, preferiblemente de menos del 6 % en peso, particularmente preferido de menos del 5 % en peso. Según una realización de la invención, el al menos un adsorbente contiene magnesio, calculado como MgO, en una cantidad de al menos el 0,5 % en peso, particularmente preferido al menos el 1,0 % en peso. Según una realización adicional, el al menos un adsorbente contiene al menos el 2 % en peso de MgO.
- En una realización preferida adicional, el al menos un adsorbente contiene hierro, calculado como Fe_2O_3 , en una cantidad de menos del 8 % en peso. Según una realización adicional, el contenido de hierro, calculado como Fe_2O_3 , puede ser menos del 6 % en peso, y según una realización adicional puede ser inferior al 5 % en peso. Según una realización adicional, el al menos un adsorbente puede contener hierro, calculado como Fe_2O_3 , en una cantidad de al menos el 1 % en peso, y según una forma de realización adicional en una cantidad de al menos el 2 % en peso.

Todos los porcentajes dados para Al, Mg y Fe se refieren a un material adsorbente seco secado a peso constante a 105°C.

5 En una realización preferida adicional, el al menos un adsorbente reacciona preferentemente de neutro a ligeramente alcalino. Una suspensión al 10 % en peso del material adsorbente en agua tiene preferiblemente un pH en el intervalo de 5,5 a 9,0, particularmente preferido de 5,9 a 8,7, y lo más preferido de 7,0 a 8,5. El pH se determina con un electrodo de pH según la norma DIN ISO 7879.

10 Los adsorbentes se pueden usar en su forma natural o en una forma procesada. Se puede realizar especialmente un procesamiento como una denominada "activación alcalina" o "activación ácida"/"acidificación". La acidificación es especialmente preferida. La activación ácida/acidificación se realiza preferiblemente con esmectitas (por ejemplo, con bentonita), atapulgita y sepiolita.

15 La activación se puede realizar tratando el al menos un adsorbente con ácido. Mediante el tratamiento con ácido, el adsorbente tratado muestra una reacción ácida. Mientras que una suspensión acuosa al 10 % en peso del material adsorbente natural tiene un pH ligeramente básico de preferiblemente 7,0 a 9,0, después de la activación ácida la suspensión al 10 % en peso del material adsorbente tiene un valor de pH de <6,0, preferiblemente 2,5-5,0, y particularmente preferido de 3,0 a 4,5.

20 Preferiblemente, la activación ácida se realiza mediante activación superficial, es decir, depositando un ácido sobre el material adsorbente. La activación se puede lograr, por ejemplo, rociando una disolución acuosa de un ácido sobre el material adsorbente en bruto o moliendo el material adsorbente junto con un ácido sólido. El material adsorbente preferiblemente se seca antes de la activación hasta un contenido de humedad de menos del 20 % en peso de H₂O, particularmente preferido 10 - 15 % en peso. Ácidos adecuados son ácido fosforoso, ácido sulfúrico, y ácido clorhídrico. Ácidos sólidos preferidos son ácido cítrico y ácido málico. Sin embargo, el ácido cítrico y el ácido málico se pueden usar también para la activación en forma de una disolución acuosa.

25 Preferiblemente, después de la deposición del ácido sobre el material adsorbente, no se lleva a cabo ninguna etapa de lavado, sino que el material adsorbente tratado con ácido únicamente se seca, y luego se muele hasta un tamaño de partícula adecuado.

30 Una activación ácida preferida del material adsorbente se lleva a cabo depositando una cantidad de ácido sobre el material adsorbente seleccionada preferiblemente dentro de un intervalo del 1 al 10 % en peso, particularmente preferida del 2 al 6 % en peso, calculada como ácido libre de agua y basada en el peso del material adsorbente seco (libre de agua). Sorprendentemente, el volumen de los poros, así como el área superficial del material adsorbente es aproximadamente el mismo que los correspondientes valores del material adsorbente en bruto de manera que parece que apenas se produce formación alguna de sal durante la activación superficial. Preferiblemente, durante la activación superficial, el área superficial específica no se altera en más del 20 %, preferiblemente no en más del 10 %.

35 Según otra activación ácida preferida, el material adsorbente se activa en una fase acuosa. De ese modo, el material adsorbente, preferiblemente en forma de un polvo fino, se puede dispersar preferentemente en agua. Luego se puede añadir el ácido a la suspensión del material adsorbente, por ejemplo, en forma de un ácido concentrado. Sin embargo, según otra activación preferida, el material adsorbente también se puede dispersar en una disolución acuosa del ácido. Según una realización preferida, el ácido acuoso se puede pulverizar sobre el material adsorbente, que se proporciona en la forma de pequeños grumos o de un polvo fino. La cantidad de agua usada para preparar el ácido diluido se selecciona para que sea lo más pequeña posible. El agua residual en el material adsorbente se puede eliminar después de la activación ácida. La humedad del material adsorbente preferiblemente se ajusta para que sea menos del 20 % en peso, particularmente preferida menos del 10 % en peso. Luego el material adsorbente activado se puede moler a un tamaño adecuado.

45 Según una activación ácida preferida adicional, el material adsorbente en bruto se blanquea con ácido, preferiblemente a temperatura elevada, particularmente a una temperatura que se corresponde con la de aproximadamente de 5 a 20°C menos que el punto de ebullición de la mezcla. Tal método se conoce, por ejemplo, de la producción de tierras blanqueadoras de alto rendimiento (HPBE, por sus siglas en inglés). El blanqueado se realiza preferiblemente con una pequeña cantidad de ácido en comparación con la cantidad de ácido usada en la fabricación de las HPBE (por sus siglas en inglés). Preferiblemente, la cantidad de ácido calculada como ácido libre de agua y que se refiere al material adsorbente seco (sin agua), se selecciona dentro de un intervalo del 15 al 40 % en peso, particularmente preferida del 20 al 30 % en peso. A pesar de la pequeña cantidad de ácido usada para el blanqueado del adsorbente, se logra un aumento significativo en la actividad de adsorción, que es comparable a las HPBE (por sus siglas en inglés) actualmente ofrecidas en el mercado.

55 El blanqueado del adsorbente se realiza de una manera habitual. El material adsorbente se trata con el ácido. El tiempo de tratamiento se selecciona según la cantidad de material adsorbente tratado. Para lograr el aumento deseado en la actividad de blanqueado, por lo general, es suficiente un período de blanqueado de 2 a 12 h. Luego se filtra la suspensión del material adsorbente blanqueado, y el material adsorbente sólido se lava con agua para eliminar las sales que se han formado durante el tratamiento con ácido, y el ácido residual.

5 Sorprendentemente, el área superficial específica, así como el volumen de los poros del adsorbente no se alteran mucho durante el blanqueado ácido. El material adsorbente tratado con ácido hirviente o caliente tiene un volumen de los poros y un área superficial específica que preferiblemente no aumenta en más de un 20 %. Como una ventaja adicional, el rendimiento del blanqueado con ácido es bastante alto. Preferiblemente, el rendimiento está en un intervalo del 80 al 95 %, basado en el material adsorbente seco. Para el blanqueado con ácido, preferiblemente se usan ácidos inorgánicos fuertes. Ácidos particularmente preferidos son ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos y la figura se presentan con el fin de explicar e ilustrar más completamente la invención. Los ejemplos no se deben interpretar como limitativos de la invención.

10 La Figura 1 muestra los contenidos de esterilglicósidos, esterilglicósidos acilados, y fósforo después del tratamiento con diferentes adsorbentes (1 %) a 40°C en aceite de soja cuando se desgoma previamente con un 5 % de agua, y cuando se desgoma posteriormente con un 2 % de agua.

Las características físicas usadas para caracterizar los adsorbentes usados en el método según la invención se determinan de la siguiente manera:

15 Superficie específica y volumen de los poros

La superficie específica y el volumen de los poros se determina mediante el método BET (método de punto único que usa nitrógeno, según la norma DIN 66131) con un porosímetro de nitrógeno automático de Micrometrics, tipo ASAP 2010. El volumen de los poros se determinó usando el método BJH (E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Hienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Los volúmenes de los poros para los intervalos de diámetro de poro definidos se midieron sumando los volúmenes de poro incrementales, que se determinaron a partir de la isoterma de adsorción según BJH. El volumen total de los poros se refiere a los poros que tienen un diámetro de 2 a 350 nm. Las mediciones proporcionan como parámetros adicionales la superficie de los microporos, la superficie externa, y el volumen de los microporos. Microporos se refieren a poros con un diámetro de poro de hasta 2 nm según Pure & Applied Chem. Vol. 51, 603 - 619 (1985).

25 Humedad

La cantidad de agua presente en el material adsorbente a una temperatura de 105°C se determinó según la norma DIN/ISO - 787/2.

Análisis del silicato

30 El material adsorbente se desintegró por completo. Después de la disolución de los sólidos, los compuestos se analizaron y cuantificaron por métodos específicos, por ejemplo, ICP (por sus siglas en inglés).

a) Desintegración de muestra

35 Se tritura una muestra de 10 g del material adsorbente para obtener un polvo fino que se seca en un horno a 105°C hasta peso constante. Se depositan aproximadamente 1,4 g de la muestra seca en un recipiente de platino y se determina el peso con una precisión de 0,001 g. A continuación, la muestra se mezcla con un exceso de 4 a 6 veces (en peso) de una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio (1:1). La mezcla se coloca en el recipiente de platino en un horno Simon - Müller y se funde durante 2 a 3 horas a una temperatura de 800 - 850°C. El recipiente de platino se saca del horno y se enfría a temperatura ambiente. La masa fundida solidificada se disuelve en agua destilada y se transfiere a un vaso de precipitados. Luego se añade cuidadosamente ácido clorhídrico concentrado. Después de que ha cesado la evolución del gas, se evapora el agua de manera que se obtiene un residuo seco. El residuo se disuelve en 20 ml de ácido clorhídrico concentrado seguido de evaporación del líquido. Se repite una vez más el proceso de disolución en ácido clorhídrico concentrado y la evaporación del líquido. Luego se humedece el residuo con 5 a 10 ml de ácido clorhídrico acuoso (12 %). Se añaden aproximadamente 100 ml de agua destilada y se calienta la mezcla. Para eliminar el SiO₂ insoluble, se filtra la muestra y el residuo que queda en el papel de filtro se lava a fondo con ácido clorhídrico caliente (12 %) y agua destilada hasta que no se detecta cloro en el filtrado.

b) Análisis del silicato

El SiO₂ se incinera junto con el papel de filtro y se pesa el residuo.

c) Determinación de aluminio, hierro, calcio y magnesio

50 El filtrado se transfiere a un matraz calibrado y se añade agua destilada hasta la marca de calibración. La cantidad de aluminio, hierro, calcio y magnesio en la disolución se determina por FAAS (por sus siglas en inglés).

d) Determinación de potasio, sodio y litio

ES 2 687 413 T3

- 5 Se pesa una muestra de 500 mg en un recipiente de platino con una precisión de 0,1 mg. Se humedece la muestra se con aproximadamente 1 a 2 ml de agua destilada, y luego se añaden cuatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se añaden aproximadamente 10 a 20 ml de ácido fluorhídrico concentrado y se evapora la fase líquida a sequedad en un baño de arena. Este proceso se repite tres veces. Finalmente se añade H₂SO₄ al residuo seco y se evapora la mezcla a sequedad en una placa de horno. Se calcina el recipiente de platino y, después de enfriarse a temperatura ambiente, se añaden 40 ml de agua destilada y 5 ml de ácido clorhídrico (18 %) al residuo, y se calienta la mezcla a ebullición. La disolución se transfiere a un matraz calibrado de 250 ml y se añade agua hasta la marca de calibración. La cantidad de sodio, potasio y litio en la disolución se determina por EAS (por sus siglas en inglés).

Pérdida por ignición

- 10 En un recipiente de platino calcinado y pesado se depositan alrededor de 0,1 g de una muestra pesada con una precisión de 0,1 mg. El recipiente de platino se calcina durante 2 horas a 1.000°C en un horno. Luego, se transfiere el recipiente de platino a un desecador y se pesa.

Capacidad de intercambio iónico

- 15 El material adsorbente a ensayar se seca a 150°C durante dos horas. Luego, se deja reaccionar a reflujo el material seco con un gran exceso de disolución acuosa de NH₄Cl durante 1 hora. Después de permanecer a temperatura ambiente durante 16 horas, se filtra el material. Se lava la torta del filtro, se seca y se muele, y se determina el contenido de NH₄ en el material adsorbente mediante el método de Kjeldahl. La cantidad y el tipo de los iones metálicos intercambiados se determinan mediante espectroscopía ICP (por sus siglas en inglés).

XRD

- 20 Los espectros de XRD (por sus siglas en inglés) se miden con un difractómetro de polvo X'-Pert-MPD (PW 3040) (Phillips), equipado con un ánodo de Cu.

Determinación del volumen de sedimento:

- 25 Se llena un cilindro de vidrio graduado de 100 ml con 100 ml de agua destilada o con una disolución acuosa de carbonato sódico al 1 % y polifosfato trisódico al 2 %. Con una espátula se colocan 2 g del compuesto a analizar sobre la superficie del agua en porciones de aproximadamente 0,1 a 0,2 g. Después de hundirse una porción, se añade la siguiente porción del compuesto. Después de añadir 2 g del compuesto a analizar, se mantiene el cilindro a temperatura ambiente durante una hora. Luego se lee el volumen del sedimento (ml/2 g) en la graduación.

Determinación de la proporción de montmorillonita mediante adsorción de azul de metileno

a) Preparación de una disolución de difosfato tetrasódico

- 30 Se pesan 5,41 g de difosfato tetrasódico con una precisión de 0,001 g en un matraz calibrado de 1.000 ml y se llena el matraz hasta la marca de calibración con agua destilada y se agita repetidamente.

b) Preparación de una disolución de azul de metileno al 0,5 %

En un vaso de precipitados de 2.000 ml, se disuelven 125 g de azul de metileno en aproximadamente 1.500 ml de agua destilada. La disolución se decanta, y luego se añade agua destilada hasta un volumen de 25 l.

- 35 Se pesan 0,5 g de bentonita húmeda de prueba que tiene una superficie interna conocida en un matraz Erlenmeyer con una precisión de 0,001 g. Se añaden 50 ml de disolución de difosfato tetrasódico y la mezcla se calienta a ebullición durante 5 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añaden 10 ml de H₂SO₄ (0,5 m) y se añade del 80 al 95 % del consumo esperado de disolución de azul de metileno. Con una varilla de vidrio, se transfiere una gota de la suspensión a un papel de filtro. Se forma una mancha azul-negra rodeada por una corona incolora. Se añade más disolución de azul de metileno en porciones de 1 ml y se repite la prueba de la gota hasta que la corona que rodea la mancha azul-negra muestra un color ligeramente azul, es decir, el azul de metileno añadido ya no es adsorbido por la bentonita de prueba.

c) Análisis de materiales adsorbentes

- 45 La prueba del material adsorbente se realiza de la misma manera que la descrita para la prueba de la bentonita. Sobre la base de la disolución de azul de metileno gastada se calcula la superficie interna del material adsorbente.

Según este método, 381 mg de azul de metileno/g de adsorbente corresponde a un contenido de montmorillonita 100%.

Determinación del tamaño de partícula (residuo seco en tamiz)

- 50 A través de un tamiz, se aspiran a través de la rendija de succión de una aspiradora conectada con el tamiz y que circula por debajo del fondo del tamiz perforado y que está cubierto con una cubierta de vidrio acrílico, todas las

- partículas que son más finas que el tamiz insertado, y se dejan las partículas más gruesas sobre el tamiz. El procedimiento experimental es el siguiente: Dependiendo del producto, se pesan entre 5 y 25 g de material secado al aire y se coloca sobre el tamiz. Posteriormente, se coloca la cubierta de vidrio acrílico en el tamiz y se pone en marcha la máquina. Durante el cribado por chorro de aire, se puede facilitar el proceso de cribado golpeando la cubierta de vidrio acrílico con el martillo de goma. El tiempo de agotamiento es de 1 a 5 minutos. El cálculo del residuo seco del cribado en % es el siguiente: peso real multiplicado por 100 y dividido por el peso inicial.
- 5
- Peso aparente
- Se pesa un cilindro de vidrio calibrado a 1 l cortado en la marca de 1.000 ml. Mediante un embudo de polvo, se vierte la muestra en el cilindro en una sola vez, de modo que el cilindro se llena por completo y se forma un cono en la parte superior del cilindro. Se elimina el cono con la ayuda de una regla y se elimina el material que se adhiere a la parte exterior del cilindro. Se pesa nuevamente el cilindro lleno, y se obtiene el peso aparente al restar el peso del cilindro vacío.
- 10
- Análisis de triglicéridos
- a) Determinación del contenido de fósforo
- 15 El contenido de fósforo en las muestras de aceite se analizó con ICP AES (por sus siglas en inglés) según DEV E-22.
- b) Análisis del contenido de esterilglicósidos
- Los análisis de esterilglicósidos se realizaron externamente en ASG, Neusafi.
- 20 Determinación del contenido de esterilglicósidos y esterilglicósidos acilados mediante cromatografía analítica de capa fina
- Los productos químicos necesarios son heptano, MTBE (por sus siglas en inglés: metil terc-butiléter), acetona, metanol, piridina, THF (por sus siglas en inglés), agua, DIBK (por sus siglas en inglés: diisobutilcetona) y ácido acético. El intervalo de medición está entre 5 y 1.500 mg/kg.
1. Preparación de la muestra mediante extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés)
- 25 Se pesan 2 g de biodiesel o aceite vegetal en tubos Sarstedt y se anota el peso. Se añaden 15 gotas de piridina (p. A) y se agitan. La muestra debe ser clara. Luego se diluye la preparación con 8 ml de heptano/MTBE (por sus siglas en inglés) en la relación 2:1 y se agita nuevamente. Los cartuchos SPE (por sus siglas en inglés) disponibles comercialmente (gel de sílice) se acondicionan con aprox. 4 ml de heptano (técnico). Después del acondicionamiento, se coloca la muestra diluida en el cartucho SPE (por sus siglas en inglés). Cuando se transfiere el material completo, se lava con 5 ml de heptano/MTBE (relación 2:1). Luego, se coloca el cartucho SPE (por sus siglas en inglés) en un nuevo tubo de ensayo y los esterilglicósidos acilados, así como los esterilglicósidos se eluyen con 4 ml de acetona y 4 ml de metanol. Después se evapora a sequedad en el bloque de calentamiento bajo corriente de N₂. El residuo se disuelve en 1 ml de THF/H₂O en una proporción de 9:1 y se llena el vial de GC (por sus siglas en inglés).
- 30
- 35 2. Revestimiento en placa de cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés)
- Por medio de una herramienta de revestimiento, se coloca la muestra sobre la placa de TLC (por sus siglas en inglés) con tres diluciones cada una con los patrones de calibración del esterilglicósido y del esterilglicósido acilado, respectivamente.
3. Desarrollo e inmersión de la placa de TLC (por sus siglas en inglés)
- 40 Se cargan 4 ml de la mezcla de disolvente, es decir 90 DIBK, 25 ácido acético, 5 H₂O, en la cámara horizontal del TLC (por sus siglas en inglés). La placa de TLC (por sus siglas en inglés) se coloca en la cámara con el lado del vidrio hacia arriba. La placa de TLC (por sus siglas en inglés) se retira cuando el frente del disolvente ha alcanzado la mitad de la longitud de la placa de TLC (por sus siglas en inglés). Después de esto, se seca la placa en el horno de secado a vacío a 150°C durante 20 a 30 minutos. Después de enfriar la placa a temperatura ambiente, se sumerge la preparación en una disolución de acetato de Cu(II) (acetato de Cu(II) en disolución al 10 % de H₃PO₄ (acuoso)) durante 2 segundos. Luego, se seca la parte posterior de la placa, y se secan las acumulaciones de agua formadas en el lado frontal con un secador. Se dejar desarrollar la placa a 90°C durante 5 minutos en el horno hasta que sean visibles todos los niveles.
- 45
4. Escaneo, evaluación de las placas TLC (por sus siglas en inglés)
- 50 La placa se coloca en el dispositivo comercialmente disponible y luego se escanea. El resultado se calcula sobre una curva de calibración previamente configurada con disoluciones de esterilglicósidos y esterilglicósidos acilados puros.

Ejemplo 1 Adsorbentes bajo investigación

A continuación, se describen los materiales adsorbentes usados en los ejemplos según la invención, así como en los ejemplos comparativos. En la Tabla 3 se muestran las propiedades características para las tierras blanqueadoras.

Tabla 3: Propiedades de las tierras blanqueadoras

Adsorbente	Tierra blanqueadora 1	Tierra blanqueadora 2	Tierra blanqueadora 3	Tierra blanqueadora 4
Tipo	natural	SMBE	SMBE	HPBE
Residuo seco en tamiz de 45 µm (%)	49	49	53	40
Residuo seco en tamiz de 63 µm (%)	35	38	41	29
Peso aparente (g/l)	292	350	380	550
Adsorción de azul de metileno (mg/g muestra)	106	n.d.	n.d.	n.d.
Contenido de humedad (%)	8	9,7	8,1	10
pH (10 % en peso en agua)	7.6	~3	2 - 4	2,2 – 4,8
Capacidad de intercambio de cationes (meq/100 g)	52	n.d.	47	32
Superficie BET (m ² /g)	208,4	225	190	200
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0,016	0,87 (ml/g)	0,64 (ml/g)	0,29 (ml/g)
Volumen de poros acumulativo (BJH) para diámetro del poro 1,7 -300 nm (cm ³ /g)	0,825	n.d.	n.d.	n.d.
Diámetro promedio de poro (BJH) (nm)	16,4	n.d.	n.d.	n.d.
Volumen de sedimento (ml/2 g)	5,5	n.d.	n.d.	n.d.

5

La tierra blanqueadora 1 es una tierra blanqueadora natural, las tierras blanqueadoras 2 y 3 son tierras blanqueadoras de superficie modificada (SMBE, por sus siglas en inglés), la tierra blanqueadora 4 es una tierra blanqueadora de alto rendimiento (HPBE, por sus siglas en inglés).

10

Además de la tierra blanqueadora, los siguientes productos comerciales se basan en compuestos sintéticos de óxidos:

Trisyl® 300 (gel de sílice para el desgomado, Grace)

Pural® SB (Boehmita, Sasol, Hamburgo)

Siral® 45 (Aluminosilicato, Sasol, Hamburgo)

15

Para algunos de los siguientes experimentos, se mezclaron tierras blanqueadoras y productos comercialmente disponibles.

Ejemplo 2. Purificación del aceite de soja en bruto

20

El aceite de soja en bruto con 170 ppm de P, 125 ppm de esterilglicósidos acilados y 24 ppm de esterilglicósidos no acilados se desgomó previamente con un 5 % en peso de agua mediante agitación a 40°C durante 1 hora. La separación de fases se realiza mediante centrifugación de 15 minutos a 4.000 rpm. Se recupera completamente la fase de aceite. Se toman muestras de 20 g de la fase de aceite residual, se añade un 1 % en peso de adsorbente, seguido de agitación durante 1 hora a 40°C. Luego, se añade un 2 % en peso de agua y la mezcla se agita durante otros 30 minutos a 40°C. Posteriormente, se realiza la centrifugación durante 15 minutos a 4.000 rpm y se aísla la fase de aceite, y se analiza con respecto al contenido de P y al contenido de esterilglicósidos según los métodos analíticos descritos anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 6 y en la Figura 1. (En la Figura 1 no se

muestra la concentración del esterilglicósido de la forma no acilada ya que todos los adsorbentes reducen el contenido de este último por debajo del límite de detección).

Tabla 6: Concentración de impurezas en el aceite de soja antes y después del tratamiento con el adsorbente

Aceite de soja F 1818	Esterilglicósidos (no acilados)	Esterilglicósidos acilados	Fósforo [ppm]
Aceite en bruto	24	152	170
Desgomado previo	10	48	110
Tierra blanqueadora 2	< 5	33	56
Tierra blanqueadora 1	< 5	48	75
Siral® 45	< 5	16	11
Trisyl® 300	< 5	59	61
Pural® SB	< 5	11	100
Tierra blanqueadora 4	< 5	46	115
Tierra blanqueadora 3	< 5	36	77
Pural® SB/ Tierra blanqueadora 1 (0,25 % + 0,75 %)	< 5	24	75
Pural® SB/ Tierra blanqueadora 2 (0,25 % + 0,75 %)	< 5	22	70
Pural® SB/Siral® 45 (0,25 % + 0,75 %)	< 5	11	32

- 5 Los datos demuestran que los materiales del estado de la técnica para el tratamiento de aceites como la tierra blanqueadora de alto rendimiento y el gel de sílice muestran únicamente una reducción limitada tanto del P como de los esterilglicósidos en forma acilada. Se pueden lograr efectos superiores con tierras blanqueadoras naturales, SMBEs (por sus siglas en inglés), y aluminosilicatos. La bohemita es especialmente adecuada para la reducción de esterilglicósidos, y se puede usar en mezclas con otros compuestos sintéticos inorgánicos. La mezcla de
- 10 componentes es especialmente adecuada para aumentar la capacidad de adsorción de los adsorbentes para los esterilglicósidos acilados.

Ejemplo 3 Tratamiento de una mezcla de aceite de soja/palma

- 15 Se trata una mezcla de aceite de soja/aceite de palma desgomada previamente con la tierra blanqueadora 3 con dosificaciones del 0,8 al 2,0 % en peso, con 5,8 ppm de P. En la Tabla 7 se muestran los resultados completos del blanqueado, eliminación de metales, reducción del P, y contenido de esterilglicósidos en el aceite tratado.

Los resultados muestran que con el aumento de la dosificación de la tierra blanqueadora de superficie modificada se reduce el contenido de los acil-esterilglicósidos. Paralelamente, se reduce el contenido de P a menos del 20 % del valor original con la dosis más baja de la tierra blanqueadora 3.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de biodiesel y precursor de biodiesel, que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar aceite en bruto con un contenido de fósforo de más de 10 ppm, y un contenido de esterilglicósido de más de 5 ppm;
 - 5 b) poner en contacto dicho aceite en bruto procedente de la etapa a) con al menos un adsorbente en donde el al menos un adsorbente comprende una mezcla de una arcilla de esmectita y una fase amorfa formada de SiO₂ que comprende más del 30 % en peso y menos del 90 % en peso, y en donde la puesta en contacto del aceite y del al menos un adsorbente se lleva a cabo a una temperatura de 10°C a 100°C y a una presión de vacío;
 - c) separar el adsorbente del aceite;
 - 10 d) someter el aceite obtenido de la etapa c) a un proceso de producción de biodiesel; y
 - e) obtener biodiesel que cumple con la norma europea EN 14214 con relación a los contenidos de fósforo y de esterilglicósidos como se menciona en el método de ensayo de la norma EN 12662 de la etapa d).
2. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un adsorbente se añade en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso al aceite en bruto.
- 15 3. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el aceite en bruto se somete a un proceso de desgomado previo antes de poner en contacto el aceite en bruto con el al menos un adsorbente.
4. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el área superficial según BET del al menos un adsorbente es al menos 120 m²/g.
5. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el volumen total de los poros según BJH del al menos un adsorbente es al menos 0,2 ml/g.
- 20 6. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos el 60 % de los poros del al menos un adsorbente tienen un diámetro de poro de al menos 140 Å.
7. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos un adsorbente se selecciona del grupo que consiste en arcillas, óxidos orgánicos, óxidos inorgánicos sintéticos, y mezclas de los mismos.
- 25 8. El método según la reivindicación 7, en donde el al menos un adsorbente se selecciona del grupo que consiste en pirofilitas, sepiolitas, atapulgitas, esmectitas, vermiculitas, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, óxidos de cinc, óxidos de titanio, aluminosilicatos, y mezclas de los mismos.

Contenidos de Esterilglicósidos, Acil-Esterilglicósidos y Fósforo después de Tratamiento a 40°C con 1% de cada Adsorbente

Desgomado previo con 5% de agua, desgomado posterior con 2% de agua
Aceite de semilla de soja F 1818

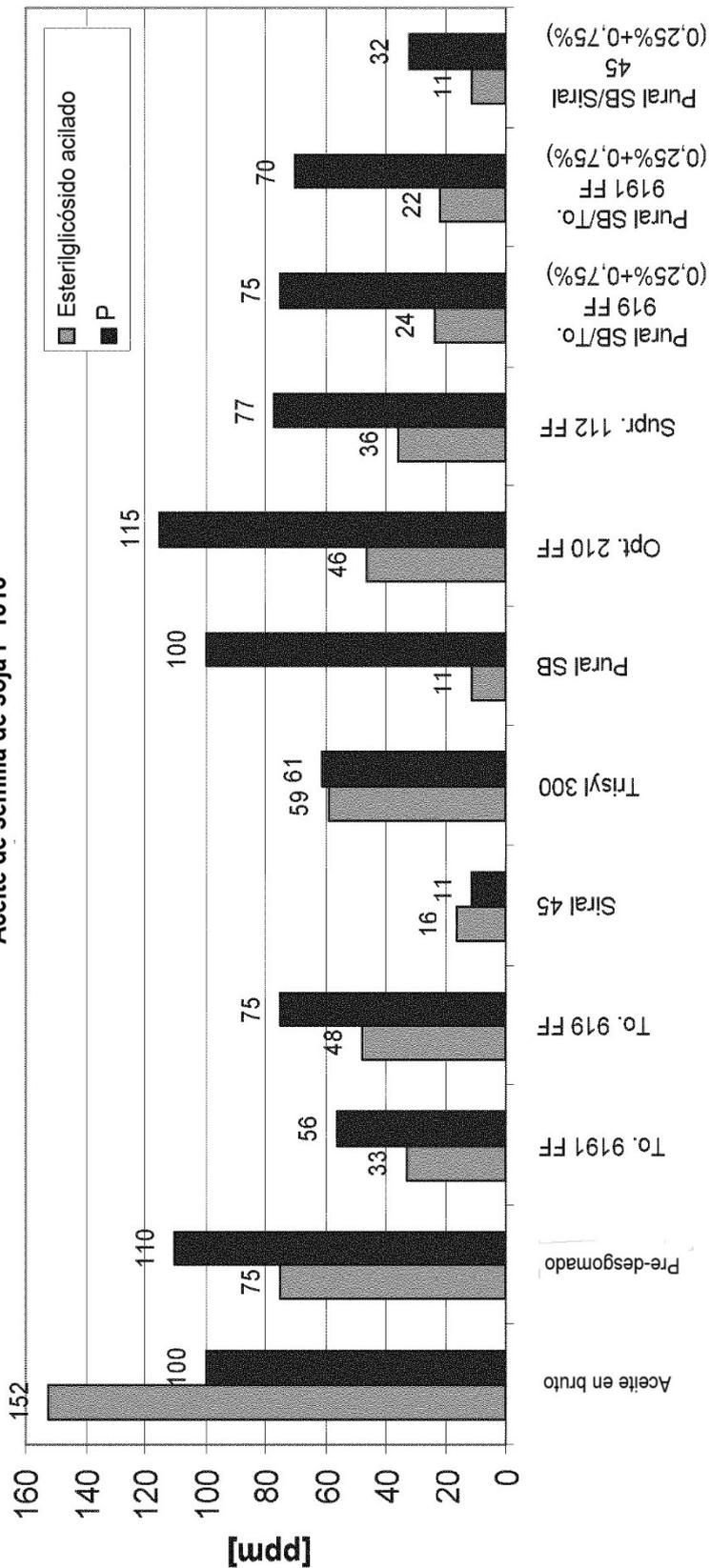


Figura 1