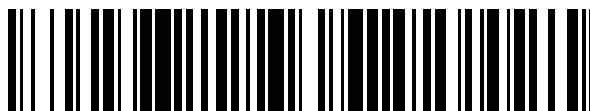


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 735**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C11B 3/08 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2017** **E 17196543 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3309241**

54 Título: **Procedimiento y uso de un agente oxidante para la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos**

30 Prioridad:

17.10.2016 DE 102016119756

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

29.10.2020

73 Titular/es:

UBPM UMWELT-BERATUNG UND PRODUKT-MANAGEMENT GMBH & CO. KG (100.0%)

**Im Gries 14
85414 Kirchdorf, DE**

72 Inventor/es:

KRIPPENSTAPEL, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 790 735 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y uso de un agente oxidante para la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1 para la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos. El procedimiento es importante, por ejemplo, para la desulfuración en la fabricación de biodiésel a partir de grasas de cocinada usadas, grasas segregadas, grasas de separador o ciertas materias primas renovables. También puede usarse para la desodorización de otros productos basados en los ésteres mencionados, como, por ejemplo, plastificantes y disolventes, que a menudo contienen sustancias malolientes que contienen azufre no deseadas. La invención se refiere además al uso de un agente oxidante según el preámbulo de la reivindicación 14.

10

15

Estado de la técnica

La desulfuración de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos con alto contenido de azufre está ganando importancia por diversos motivos. En el presente documento se hace referencia a modo de ejemplo sobre todo a circunstancias relacionadas con la fabricación de biodiésel y que actualmente se han vuelto particularmente importantes. No obstante, también es posible y razonable utilizar el procedimiento según la invención y el uso según la invención en otros campos técnicos, en los que debe reducirse el contenido de azufre en materiales que contienen ácidos grasos.

20

25

En diversos ámbitos de aplicación de la ley, los requisitos legales con respecto a un bajo contenido de azufre del biodiésel están aumentando. A veces es necesario minimizar el consumo de energía asociado con la producción de biodiésel y/o la liberación asociada con la misma de sustancias nocivas para la salud o relevantes para el efecto invernadero. En relación con estos requisitos, se definieron valores límite, sobre la base de los cuales se permite o deniega el acceso al mercado de los productos correspondientes. Por ejemplo, la norma de la industria alemana DIN-EN 14 214 permite un máximo de 10 mg de azufre por kg de combustible.

30

Los requisitos legales, pero también el deseo de una economía medioambientalmente sostenible y compatible con la salud, así como el atractivo económico, pueden hacer que el uso de sustancias o mezclas de sustancias, que también se consideran desechos de manera generalizada, sea necesario o parezca deseable. A modo de ejemplo, pueden mencionarse en este caso grasas y aceites usados del sector de la restauración, incluidas las grasas de precipitador. Tales materiales de partida contienen a menudo cantidades significativas de compuestos de azufre, que se originan a partir de cebollas, entre otros, o se forman por procesos de descomposición en precipitadores a partir de aminoácidos que contienen azufre, y dado el caso también azufre elemental. Una parte de las fuentes de entrada de azufre aún se desconoce.

35

40

Por otro lado, cuando se aprovechan ácidos grasos o derivados de ácidos grasos a partir de materias primas renovables, a veces es necesaria una desulfuración incluso cuando se usan por primera vez, ya que algunas de las plantas que se usan para obtener dichos productos presentan un contenido considerable de azufre en sus partes esenciales, que contienen aceite o grasa, por lo general las semillas. A modo de ejemplo pueden mencionarse la mostaza, que contiene cantidades significativas de tiocianatos que pueden descomponerse térmicamente, y, dependiendo del cultivo, la colza. Para evitar el deterioro del producto debido a una contaminación microbiana excesiva, por ejemplo, durante el transporte o el almacenamiento, los aceites o grasas obtenidos de las plantas se refinan por lo general muy pronto después de su obtención, por ejemplo, a través de prensado en un molino de aceite y por lo general directamente en el lugar de producción o cerca del mismo. Así, entre otros, sulfuros y disulfuros entran en el producto de ácido graso bruto en cantidades relevantes o permanecen en el mismo. Por otro lado, estas operaciones de refinado producen como subproducto o producto de desecho grasa segregada, que también puede usarse como material de partida, por ejemplo, para la producción de biodiésel.

45

50

Convencionalmente, pequeñas cantidades de productos con alto contenido de azufre se diluyen con grandes cantidades de productos con bajo contenido de azufre para cumplir con los valores límites legales. Cuando se considera el biodiésel, esto significa que sólo puede añadirse un pequeño porcentaje de biodiésel de las grasas de desecho a un mayor porcentaje de biodiésel de aceites frescos con bajo contenido de azufre o un mayor porcentaje de diésel mineral altamente desulfurado. Sin embargo, si ha de aumentarse el porcentaje de sustancias de partida recicladas debido a las consideraciones anteriores, esto conduce a que se excedan los valores límite legales.

55

60

La forma en la que está presente el azufre es decisiva para determinar en qué medida puede eliminarse el azufre a través de un procedimiento de extracción con una fase hidrófila a partir de una mezcla lipófila. El ácido sulfúrico y los ácidos sulfónicos, que forman parte del azufre en muchas materias primas, por ejemplo, pueden extraerse bien. Sin embargo, una parte no insignificante del azufre está presente regularmente en forma de compuestos menos hidrófilos, que, por consiguiente, no pueden eliminarse suficientemente mediante una extracción con una fase hidrófila.

65

El método habitual para desulfurar productos a base de petróleo es la hidrodesulfuración. A este respecto los compuestos que contienen azufre, que son diferentes de los compuestos de azufre que habitualmente se encuentran en las grasas de desecho y las materias primas vegetales, especialmente tiofenos, se reducen por hidrógeno a temperaturas elevadas en catalizadores metálicos, generalmente de níquel, y se descargan como H₂S. Este método está fundamentalmente fuera de discusión para los aceites nativos, ya que a este respecto esto da como resultado que los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos estén saturados con hidrógeno, lo que conduce a un fuerte aumento en el punto de solidificación ("endurecimiento de la grasa") y, por tanto, a productos que no pueden usarse para biodiésel. Una variante de este método es el procedimiento Neste, en el que el proceso se lleva a cabo de tal manera que se inducen roturas de cadena controladas. El producto tiene entonces concretamente un bajo punto de solidificación, pero no es una mezcla de derivados de ácidos grasos, especialmente ésteres de ácidos grasos, sino una mezcla de hidrocarburos sin grupos éster, es decir, no es un éster metílico de ácido graso.

Por el documento de patente DE 693 01 289 T2 se conoce un procedimiento para refinar y desodorizar aceite de nim.

Desventajas del estado de la técnica

Los métodos usados convencionalmente para desulfurar el biodiésel o las materias primas para la producción de biodiésel están asociados con desventajas. En el caso de los procedimientos de destilación, se trata de altos costes para la adquisición y el funcionamiento de las instalaciones técnicamente complejas. Sin embargo, sobre todo, una pérdida de masa técnicamente condicionada del destilado es desventajosa en comparación con la muestra del orden del 6% en masa. Los procedimientos no destilativos convencionales o bien han demostrado ser ineficaces para la desulfuración de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos, o bien conducen a un cambio desfavorable en determinados ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos. Esto conduce a problemas adicionales, entre otros a la solidificación en intervalos de temperatura que son habituales para el funcionamiento de vehículos, dado el caso incluso a temperaturas de desde aproximadamente 20 hasta 25°C o incluso superiores. Un motivo para esto es que, en particular con tratamientos reductores, el endurecimiento de la grasa puede producirse a través de la hidrogenación de dobles enlaces.

A modo de ejemplo, pueden designarse procedimientos como algunos procedimientos convencionales junto con las desventajas respectivas de la siguiente manera: la desulfuración oxidativa por medio de oxígeno o H₂O₂ ataca los ácidos grasos nativos y/o derivados de ácidos grasos en un grado inaceptable en las condiciones convencionales y, por lo tanto, prácticamente no es aplicable. Lo mismo se aplica a la alquilación catalítica para la posterior eliminación por destilación de los compuestos de azufre, en la que los puntos de ebullición de los derivados de ácidos grasos están de todos modos en un intervalo que hace imposible la eliminación por destilación de los derivados. La extracción selectiva con disolventes adecuados falla porque no se conoce ningún disolvente adecuado para la desulfuración de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos. La adsorción selectiva en sorbentes afines a azufre no resulta satisfactoria, ya que los compuestos de azufre aromáticos, como los tiofenos, que predominan en los productos brutos a base de petróleo no desempeñan ningún papel en la desulfuración de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos. No se conocen materiales de membrana adecuados para la permeación o pervaporación a través de membranas selectiva. La separación por destilación de los compuestos de azufre nocivos a partir de los derivados de ácidos grasos ya es un procedimiento establecido, ya que el mercado exige de todos modos derivados de ácidos grasos destilados. Sin embargo, aparte de las desventajas comentadas anteriormente, el efecto de purificación asociado no conduce de manera confiable a una disminución suficiente del contenido de azufre.

Descripción de la invención

El objetivo de la invención es una mejora de la desulfuración de materiales que contienen derivados de ácidos grasos. La consecución del objetivo se alcanza mediante el procedimiento según la reivindicación 1 y/o el uso según la reivindicación 14. En particular posibilita el objetivo mediante la integración del procedimiento según la reivindicación 1 en un procedimiento de desulfuración y/o mediante el uso de un agente oxidante según la reivindicación 14 en un procedimiento de desulfuración.

El procedimiento según la invención para la oxidación de azufre elemental y/o de compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos comprende al menos una etapa (a), en la que se produce una mezcla básica de reacción, que contiene un agente oxidante y una mezcla de sustancias de partida. La mezcla de sustancias de partida contiene derivados de ácidos grasos. Además, la mezcla de sustancias de partida contiene azufre elemental y/o compuestos de azufre. La mezcla básica de reacción es esencialmente anhidra. En el contexto de la presente invención "esencialmente anhidra" significa que el porcentaje de agua en la mezcla básica de reacción asciende a entre el 0 y el 2% en masa, preferiblemente entre el 0 y el 1% en masa y, por tanto, también incluye, pero no se limita a, completamente anhidra. Para obtener la mezcla básica de reacción esencialmente anhidra, por ejemplo, puede lavarse la misma con una fase de glicerina. Además, la mezcla básica de reacción presenta un medio alcalino, es decir, cuando la mezcla básica de reacción se extrae con agua bidestilada en una

razón volumétrica 1:1, el valor del pH de la fase acuosa resultante es mayor de 7, preferiblemente mayor de 9 y en particular mayor de 11.

Además, el procedimiento según la invención comprende una etapa (b), en la que se hace reaccionar la mezcla básica de reacción producida en la etapa (a), en el que se oxida el azufre elemental en presencia de los derivados de ácidos grasos y/o se oxidan los compuestos de azufre en presencia de los derivados de ácidos grasos. A la mezcla básica de reacción se le añade en la etapa (a) y/o después de la etapa (b) una primera fase hidrófila, que contiene preferiblemente un agente polar. A este respecto la primera fase hidrófila presenta un medio alcalino. En el presente documento "medio alcalino" significa que el valor del pH de la primera fase hidrófila es mayor de 7, preferiblemente mayor de 9 y en particular mayor de 11. En el caso de que la primera fase hidrófila sea anhidra, "medio alcalino" significa que cuando se extrae la primera fase hidrófila con agua bidestilada en una razón volumétrica 1:1, el valor del pH de la fase acuosa resultante es mayor de 7, preferiblemente mayor de 9 y en particular mayor de 11.

El procedimiento según la invención hace posible la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos sin los daños o cambios químicos que se esperan por el uso de un agente oxidante en derivados de ácidos grasos y que se han conocido en el mundo técnico hasta ahora por la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos. Esto se posibilita mediante la oxidación en el medio alcalino. El alto valor del pH actúa regulando el poder de oxidación del agente oxidante utilizado y conduce, al tiempo que evita el daño de los derivados de ácidos grasos, a que el azufre elemental y/o los compuestos de azufre se conviertan a través de oxidación en compuestos químicos, que pueden eliminarse eficazmente mediante extracción con una fase hidrófila.

En el procedimiento según la invención es esencial que el agente oxidante esté presente en la mezcla básica de reacción esencialmente anhidra, alcalina, es decir, hasta cierto punto en la fase hidrófoba, o que se introduzca en la misma y la oxidación del azufre y/o de los compuestos de azufre se lleve a cabo en esta fase. A diferencia de los enfoques anteriores, según la invención no se pretende precisamente convertir el azufre y/o los compuestos de azufre en primer lugar en una fase hidrófila y luego oxidarlos en la fase hidrófila con un agente oxidante presente en la misma.

Por consiguiente, se logra por primera vez una alternativa a los procedimientos de destilación sin el gasto y las pérdidas de material en forma de residuos de destilación asociados con una destilación. Además, el procedimiento según la invención posibilita el uso de porcentajes incluso más altos de materias primas con un alto contenido de azufre o el uso de materias primas con un contenido de azufre aún mayor debido a su mayor rendimiento.

El procedimiento según la invención posibilita, por ejemplo, la producción de diésel con un alto porcentaje de biodiésel, es decir, con un alto porcentaje de materias primas vegetales, dado el caso recicladas, en las que también se producen residuos de ácidos grasos de cadena relativamente larga y/o poliinsaturados. Estos últimos se modificarían mediante procedimientos de desulfuración reductora convencionales hasta el punto de que la consecuencia sería un aumento del punto de solidificación ("endurecimiento de la grasa") inaceptable para el diésel.

Además, la oxidación según la invención en un medio alcalino está asociado con una ventaja adicional. Mientras que, en un experimento de ejemplo de los inventores, el tratamiento con peróxido de materias primas que contienen azufre a un valor de pH ácido con transesterificación y/o esterificación simultánea produjo una emulsión estable, resistente al demulsificador y que además no podía romperse por centrifugación, lo que evitó la separación del producto de reacción de la fase hidrófila, tales problemas no surgen a un valor de pH alcalino en las reacciones correspondientes.

Por lo demás, se añade a la mezcla básica de reacción en la etapa (a) y/o después de la etapa (b) un agente de transferencia de fases. A este respecto, el agente de transferencia de fases contiene o consiste en una sustancia o cualquier combinación de sustancias que se selecciona(n) del grupo que consiste en: éter, en particular tetrahidrofurano, 1,4-dioxano; cetona, en particular acetona; isopropilidenglicerina, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones. A este respecto, el agente de transferencia de fases después de la adición a la mezcla básica de reacción puede estar presente preferiblemente en un porcentaje de hasta el 2% en masa, en particular entre el 1 y el 2% en masa, con respecto a la mezcla básica de reacción.

La presencia de un agente de transferencia de fases en la mezcla básica de reacción facilita la transición del agente oxidante o la presencia del agente oxidante a o en la mezcla básica de reacción anhidra, que presenta un carácter bastante hidrófobo. De este modo se facilita la oxidación de azufre y/o de los compuestos de azufre en la mezcla básica de reacción y puede reducirse adicionalmente el contenido de azufre que queda finalmente en la mezcla básica de reacción.

Perfeccionamientos ventajosos del procedimiento según la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes 2 a 13.

Así la primera fase hidrófila puede contener o componerse de glicerina, glicol o una mezcla de los mismos.

Este perfeccionamiento del procedimiento posibilita extraer aún más eficazmente de la fase lipofílica por medio de la primera fase hidrofílica compuestos de azufre que se han formado a través de oxidación a partir de azufre elemental o a partir de compuestos de azufre oxidados en menor medida, así como compuestos de azufre que ya estaban presentes en la mezcla de sustancias de partida en una forma suficientemente hidrófila, por ejemplo, como ácidos sulfónicos. Esto reduce aún más el contenido de azufre de la fase lipófila.

El uso de una fase de glicerina como fase hidrófila está asociado con las siguientes ventajas adicionales. En cualquier caso, la glicerina se obtiene en la transesterificación de ésteres de glicerina de ácidos grasos. El uso continuo de esto es también lógico y eficiente. Por tanto, la glicerina ofrece una ventaja de coste con respecto a otros sorbentes. La glicerina también es ventajosa cuando se consideran los aspectos de eliminación. Después del uso según la invención, concretamente, la glicerina puede liberarse de las impurezas por destilación y luego comercializarse, por ejemplo, como aditivo para piensos, para aplicaciones técnicas, como el denominado sustrato de refuerzo para instalaciones de biogás o como agente anticongelante. Destilar la glicerina para retirar los compuestos de azufre no representa una desventaja en comparación con el caso de la comercialización de la glicerina a partir de una transesterificación sin desulfuración, ya que incluso en ese caso la glicerina es de todos modos lo suficientemente pura para su comercialización después de la destilación.

El procedimiento puede presentar además una etapa (c), en la que puede separarse una primera fase hidrófila del resto de la mezcla básica de reacción, la fase lipófila. Esta primera fase hidrófila contiene compuestos de azufre, que se han formado en la etapa (a) y/o la etapa (b) a través de oxidación a partir del azufre elemental contenido en la mezcla de sustancias de partida y/o a partir de los compuestos de azufre contenidos en la mezcla de sustancias de partida y/o que ya están presentes en la mezcla de sustancias de partida en la forma en la que están contenidos en la primera fase hidrófila.

El tipo de procedimiento de separación depende de la escala del procedimiento, del tipo de sorbente (sólido, líquido) y también de otros parámetros. Por ejemplo, a escala de laboratorio puede usarse un embudo de decantación y en un procedimiento a escala de producción puede usarse, por ejemplo, un procedimiento de separación basado en centrifugación. Otros tipos de procedimiento de separación son igualmente posibles.

Este perfeccionamiento del procedimiento posibilita separar finalmente y al menos parcialmente los compuestos de azufre contenidos en la fase hidrófila de los ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos en la fase lipófila. La fase lipófila está preparada así para otras etapas opcionales del procedimiento, por ejemplo, una etapa de transesterificación adicional o una etapa de lavado, seguida por una etapa de secado.

En una etapa (d), que puede realizarse antes de la etapa (a), puede provocarse una transesterificación catalizada por ácidos de derivados de ácidos grasos en el volumen total de la mezcla de sustancias de partida o en un volumen parcial de la mezcla de sustancias de partida.

Este perfeccionamiento del procedimiento posibilita en la etapa (a) y/o (b) reducir o impedir esencialmente la formación de jabón en la mezcla básica de reacción después de la etapa (a), ya que están presentes menos ácidos grasos libres en la mezcla básica de reacción mediante la esterificación previa ácida, dado el caso de múltiples etapas. La formación reducida de jabón es ventajosa desde el punto de vista del procedimiento, ya que se evita la formación de emulsiones nocivas. Además, la formación reducida de jabón también beneficia el rendimiento del producto. El efecto logrado es particularmente importante cuando se usan sustancias de partida con contenido muy alto de ácidos grasos libres, como la grasa segregada.

En una etapa (e) puede provocarse una transesterificación de derivados de ácidos grasos en la fase lipófila de la mezcla básica de reacción que resulta de la etapa (c), preferiblemente en presencia de una fase hidrófila segunda o adicional que se forma o se añade durante la transesterificación, preferiblemente una fase de glicerina alcalina segunda o adicional. A este respecto, la fase hidrófila segunda o adicional puede presentar en cada caso un medio alcalino y contiene o se compone de preferiblemente glicerina, glicol o una mezcla de los mismos.

En una etapa (f) la fase hidrófila segunda o adicional puede separarse de la mezcla básica de reacción que resulta de la etapa (e). La combinación de las etapas (e) y (f) puede repetirse una vez, dos veces, tres veces o con un número de repeticiones mayor.

Este perfeccionamiento del procedimiento posibilita un mayor rendimiento de producto y una reducción adicional del contenido de azufre en el producto del procedimiento. Cada etapa de esterificación y/o transesterificación realizada aumenta el rendimiento de producto precisamente cuando una sola etapa de esterificación y/o transesterificación no puede lograr la conversión completa de los eductos en productos. Además, con cada fase hidrófila separada el azufre se elimina de la mezcla básica de reacción en forma de compuestos de azufre disueltos o adsorbidos en el mismo, lo que posibilita finalmente un contenido de azufre aún más bajo en el producto de reacción con un número de repeticiones creciente de la combinación de las etapas (e) y (f).

En el procedimiento según la invención también puede provocarse ya en la etapa (a) y/o (b) una transesterificación

catalizada por bases de derivados de ácidos grasos en la mezcla básica de reacción.

Este perfeccionamiento del procedimiento posibilita a partir de los motivos descritos anteriormente un rendimiento de producto aún mayor, ya que implica la implementación de una etapa de transesterificación adicional.

Para la oxidación según la invención puede utilizarse al menos uno de los siguientes agentes oxidantes o preparaciones de agentes oxidantes o cualquier combinación de los mismos como agente oxidante en la etapa (a): peróxido de hidrógeno, es decir, H_2O_2 , en disolución acuosa, preferiblemente con una concentración del 1 al 60% en masa y de manera especialmente preferible, en una concentración del 30% en masa; aductos de peróxido de hidrógeno, preferiblemente percarbonato, en particular percarbonato de sodio, es decir, $Na_2CO_3 \times H_2O_2$, peróxido de urea, es decir, peróxido de carbamida, que puede representarse como $N_2H_4CO \times H_2O_2$, con distintos porcentajes de H_2O_2 activo, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones; sales y compuestos similares a sales de H_2O_2 , como peróxido de bario, peróxido de sodio, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones; peróxidos orgánicos, preferiblemente peróxido de acetona o peróxido de benzoilo, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones; perclorato, permanganato y perborato.

Las formulaciones acuosas de peróxido, especialmente los aductos de peróxido de hidrógeno, son particularmente adecuadas para su utilización en etapas del procedimiento en las que no interfieren pequeñas cantidades de agua, como el pretratamiento de materias primas transesterificadas con ácido con una fase hidrófila, preferiblemente con una fase alcalina de glicerina, porque son altamente eficaces y no forman sólidos del fondo nocivos, a diferencia, por ejemplo, del percarbonato de sodio. El peróxido de carbamida anhidro, por otro lado, también puede utilizarse bien en etapas posteriores del procedimiento, en las que interferirían incluso pequeñas cantidades de agua, como la transesterificación o un tratamiento posterior oxidativo alcalino de ésteres brutos. El ácido peracético es tan eficaz como el H_2O_2 acuoso, pero, debido a su carácter ácido, convierte de una manera no deseada una parte del catalizador alcalino para la transesterificación, de modo que la consecuencia es un exceso de consumo de catalizador.

En el procedimiento según la invención puede llevarse a cabo al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d), (e) y (f), preferiblemente la desulfuración incluyendo la oxidación y la transesterificación y/o esterificación, en un intervalo de temperatura de desde 10°C hasta 160°C, preferiblemente a temperaturas de desde 40°C hasta 70°C y de manera especialmente preferible a desde 50°C hasta 65°C.

La ventaja de temperaturas de reacción más altas de hasta 160°C es una aceleración de la velocidad de reacción, pero puede conllevar desventajas en forma de un mayor consumo de energía de calentamiento y, en muchos casos, requiere el uso de recipientes a presión para la reacción, por ejemplo, para evaporar un componente alcohólico para impedir una transesterificación y/o esterificación. Las bajas temperaturas de reacción van de la mano con un bajo consumo de energía, bajos requisitos de resistencia a la compresión y el aislamiento térmico de la instalación, pero también con bajas velocidades de reacción. En muchos casos, las temperaturas en un intervalo de desde 40°C hasta 70°C constituyen un buen compromiso teniendo en cuenta todos los parámetros anteriores. En muchos casos, basándose igualmente en las consideraciones anteriores, las temperaturas en un intervalo de desde 50°C hasta 65°C son particularmente ventajosas.

El procedimiento según la invención puede realizarse a presión normal, en particular a 1013,25 hPa, o a una presión ambiental que se encuentra de manera natural, en recipientes de reacción sin una resistencia a la compresión particular o, en particular cuando la temperatura de reacción excede la temperatura de ebullición de los componentes alcohólicos utilizados, en recipientes a presión a una presión mayor correspondiente.

Realizarlo a presión normal posibilita un diseño más simple y rentable de la instalación requerida y aumenta la seguridad de funcionamiento de la instalación, ya que la fuga de fluidos presurizados se excluye en gran medida. Por otro lado, el uso de recipientes a presión posibilita temperaturas de reacción más altas y, por tanto, velocidades de reacción más altas.

En el procedimiento según la invención pueden realizarse una o más, dado el caso la totalidad, de las etapas del procedimiento a un valor del pH de 9 o mayor, preferiblemente 11 o mayor, es decir, en un entorno claramente alcalino.

La ventaja de un valor alcalino del pH, en particular un valor claramente alcalino del pH de 9 o mayor, o incluso 11 o mayor, radica en el ajuste del potencial de oxidación de los agentes oxidantes utilizados según la invención a un nivel que es suficiente para la oxidación de azufre elemental y/o de compuestos de azufre, pero que daña de manera insignificante los ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos.

Para el transcurso de la reacción de oxidación según la invención puede dejarse un tiempo de hasta 5 horas, preferiblemente hasta 1 hora y de manera especialmente preferible hasta 30 minutos.

Los períodos de tiempo largos conllevan un transcurso más completo de la reacción de oxidación y, por tanto, pueden ser necesarios, en particular con sustancias de partida con alto contenido de azufre. Los períodos de tiempo

cortos pueden ser suficientes con sustancias de partida con contenidos de azufre más moderados y conducen de manera ventajosa a procedimientos más cortos y a una ocupación de la instalación más corta.

5 La reacción de oxidación según la invención puede realizarse con una adición del 0,01 al 25% en masa, preferiblemente del 0,1 al 0,5% en masa, del agente oxidante usado en relación con una fase lipófila de la mezcla básica de reacción o en relación con la mezcla básica de reacción, en la que al usar el agente oxidante en forma de una disolución, mezcla o preparación para la dosificación siempre se considera sólo el componente activo, es decir, el propio agente oxidante.

10 Si sólo se utilizan pequeñas cantidades del agente oxidante, existen ventajas de consumo. Además, sólo se produce muy poco daño de los ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos. Sin embargo, se requieren tiempos de reacción más largos y dado el caso la reacción de oxidación puede ser menos completa que cuando se utilizan cantidades mayores del agente oxidante. Sin embargo, la utilización de cantidades mayores del agente oxidante conlleva desventajas de consumo y un daño ligeramente mayor, aunque aún muy bajo, de los ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos, pero con tiempos de reacción ventajosamente más cortos.

15 En el procedimiento según la invención, en una o más, dado el caso en la totalidad, de las etapas del procedimiento la mezcla básica de reacción puede agitarse o mantenerse en movimiento mediante otro procedimiento de agitación y/u homogeneizarse para, entre otros, aumentar la interfase y potenciar la mezcla convectiva.

20 Un aumento de la interfase y una mejora de la mezcla convectiva aseguran una mejor movilidad de los eductos y productos dentro de las fases y también entre las fases y promueven un transcurso más rápido y también más completo de las reacciones según la invención.

25 El objetivo se resolverá además mediante el uso según la reivindicación 14.

30 Por tanto, según la invención, se usa un agente oxidante para la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos en una mezcla básica de reacción en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13. A este respecto, la mezcla básica de reacción es esencialmente anhidra y presenta un medio alcalino.

Las ventajas de tal uso corresponden a las del procedimiento según la invención.

35 Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1 - Desulfuración con disolución de H₂O₂ (no según la invención)

Las etapas de reacción del ejemplo 1 pueden representarse esquemáticamente de la siguiente manera:

40 esterificación previa o transesterificación ácida de un volumen parcial de la mezcla de sustancias de partida; oxidación/extracción; transesterificación o esterificación/extracción; transesterificación o esterificación/extracción; lavado; secado.

45 Se mezclaron 150 g de una mezcla a partes iguales de grasa comestible usada y aceite de colza crudo desgomado con disolución de ácido cítrico/hidróxido de sodio con 50 g de ácidos grasos segregados previamente esterificados en dos etapas con H₂SO₄ y metanol en una fase lipófila y se calentaron a 63°C. El contenido de azufre de la mezcla fue de 47 mg/kg. Se añadieron 60 g de fase de glicerina alcalina, también calentados a 63°C, a la fase lipófila. Se añadió 1 ml de una disolución acuosa de H₂O₂ con el 30% en masa de H₂O₂ de calidad técnica a la mezcla básica de reacción. Esto se agitó durante 30 minutos a 63°C para permitir que el azufre elemental y/o los compuestos de azufre se oxidaran. La fase de glicerina, es decir, la fase hidrófila, se retiró después de dejarse decantar a temperatura ambiente y se descartó. El contenido de azufre de la fase lipófila así obtenida fue de sólo 8 mg/kg.

50 A la fase lipófila así obtenida, se le añadieron 20 g de metanol de calidad técnica y 5 ml de una disolución de metilato de potasio al 32% de calidad técnica y se agitó la mezcla básica de reacción obtenida durante 45 minutos a 55°C para permitir que tuvieran lugar las reacciones de transesterificación y/o reacciones de esterificación. Después de dejarse decantar, la fase hidrófila, que se había formado en el transcurso de la reacción, entre otros, a partir de la glicerina liberada en el marco de la reacción, se retiró y se descartó.

55 Con la fase lipófila así obtenida, se repitió la transesterificación y/o esterificación descrita anteriormente con 10 g de metanol de calidad técnica y 1 g de una disolución de metilato de potasio con un contenido de metilato del 32% en masa de calidad técnica. Luego se añadieron 6 g de glicerina (99% en masa) de calidad farmacéutica y se agitó. Después de dejarse decantar, la fase hidrófila se retiró y se descartó. La fase lipófila así obtenida se lavó primero con ácido clorhídrico diluido y luego con agua neutra antes de secarse a 110°C. El producto obtenido presentaba un contenido de azufre de sólo 5,1 mg/kg.

65

Ejemplo 2 - Desulfuración con percarbonato de sodio (no según la invención)

Las etapas de reacción del ejemplo 2 pueden representarse esquemáticamente de la siguiente manera:

5 esterificación previa o transesterificación ácida del volumen total de una mezcla de sustancias de partida/oxidación/transesterificación o esterificación/extracción; transesterificación o esterificación/extracción; lavado; secado.

10 A 100 g de grasas comestibles usadas no desgomadas con un contenido de azufre de 58 mg/kg se le añadieron 13 g de metanol de calidad técnica y 0,3 g de ácido metanosulfónico con el 99% en masa de contenido de sustancia de calidad analítica. Se agitó la mezcla básica de reacción obtenida durante 30 minutos a 55°C. Después de añadir 0,5 g de percarbonato de sodio de calidad técnica (granulado para detergente), se agitó durante otros 15 minutos a 55°C. Después se añadieron 20 g de fase de glicerina alcalina y 1 g de una disolución de metilato de potasio al 32% de calidad técnica. Se agitó durante otros 30 minutos a 55°C. Después de dejarse decantar, la fase hidrófila se retiró y se descartó.

20 Se mezcló la fase orgánica así obtenida con 0,5 g de una disolución de metilato de potasio con un contenido de metilato del 32% en masa de calidad técnica y 0,5 g de metanol de calidad técnica y se agitó durante 30 minutos a 55°C. Después se añadieron 5 ml de glicerina al 99% en masa de calidad farmacéutica y 5 ml de agua. Se agitó durante otros 10 minutos a 55°C. Después de dejarse decantar, la fase hidrófila se retiró y se descartó. La fase lipofílica así obtenida se lavó primero con ácido clorhídrico diluido (0,15% en masa) y luego con agua neutra desmineralizada antes de secarla a 110°C durante la noche en una estufa de secado. El producto obtenido presentaba un contenido de azufre de sólo 8,0 mg/kg.

25 Ejemplo 3 - Desulfuración con disolución de H₂O₂

30 300 g de un éster bruto con un contenido de azufre de 14 mg/kg se hicieron significativamente alcalinos (pH 11) con metilato de potasio, se mezclaron con 6 g de tetrahidrofurano y 3 g de H₂O₂ acuoso al 35% y se agitaron durante 2 horas a 45°C. Luego se añadió el 2% en peso de glicerina, se agitó durante 30 minutos a 45°C y se dejó decantar. El éster tratado de esta manera mostró un claro aclaramiento del color y presentaba un contenido de azufre de 5,3 mg/kg.

Ejemplo 4 - Desulfuración con percarbonato de sodio

35 300 g de un éster bruto con un contenido de azufre de 70 mg/kg se hicieron significativamente alcalinos (pH 11) con metilato de potasio, se mezclaron con 6 g de tetrahidrofurano y 3 g de percarbonato de sodio y se agitaron durante 2 horas a 55°C. Luego se añadió el 2% en peso de glicerina, se agitó durante 30 minutos a 45°C y se dejó decantar. El éster tratado de esta manera mostró un claro aclaramiento del color y presentaba un contenido de azufre de 11 mg/kg.

40 Ejemplo 5 - Desulfuración con disolución de H₂O₂

45 300 g de un éster bruto con un contenido de azufre de 120 mg/kg se hicieron significativamente alcalinos con metilato de potasio (pH 11), se mezclaron con 6 g de isopropilidenglicerol ("solketal") y 3 g de H₂O₂ acuoso al 35% y se agitaron durante 2 horas a 70°C. Luego se añadió el 2% en peso de glicerina, se agitó durante 30 minutos a 45°C y se dejó decantar. El éster tratado de esta manera mostró un claro aclaramiento de color y presentaba un contenido de azufre de 20 mg/kg.

50 Mediante los ejemplos resulta evidente que una oxidación a un valor alcalino de pH es adecuada para convertir azufre elemental y/o compuestos de azufre en compuestos que pueden extraerse con una fase hidrófila. Como resultaba evidente mediante las pérdidas de rendimiento no significativas, no se producen reacciones indeseables como la polimerización, la resinación y la formación de alquitrán en un grado apreciable. Además, no pudo constatarse un endurecimiento de la grasa.

55 **Alternativas y divulgación adicional de la invención**

60 La mezcla básica de reacción producida y hecha reaccionar en el procedimiento según la invención puede estar preferiblemente libre de etanol, es decir, presentar un contenido de etanol de entre el 0 y el 1% en masa, preferiblemente entre el 0 y 0,1% en masa. Este contenido muy bajo de etanol o incluso la ausencia de etanol en la mezcla básica de reacción impide eficazmente de manera ventajosa o al menos reduce la formación de ésteres etílicos en la mezcla básica de reacción.

65 Además, en el procedimiento según la invención después de la separación de la primera fase hidrófila según la etapa (c), los constituyentes de azufre pueden separarse de la primera fase hidrófila, por ejemplo, por medio de destilación.

Por lo demás, en el procedimiento según la invención después de la separación de la primera fase hidrófila según la etapa (c) la fase hidrófoba restante puede lavarse adicionalmente, por ejemplo, con agua. De este modo puede lograrse un empobrecimiento adicional de los constituyentes de azufre en la fase hidrófoba.

5 Definiciones

Para los fines de la presente solicitud de patente, los términos usados que se enumeran a continuación se definen de la siguiente manera:

10 “Dejar decantar” significa dejar un sistema de dos fases en reposo hasta que se haya producido esencialmente una separación de fases de manera visible.

“Separar”, por ejemplo, en relación con una fase, significa una posible separación completa, dicho de otro modo, una separación esencialmente completa.

15 “Fase de glicerina alcalina” se refiere a la fase inferior alcalina con alto contenido de glicerina con típicamente más del 30% en masa de glicerina debido a su contenido de metilato alcalino, jabones alcalinos, hidróxido alcalino y/u otros álcalis tales como hidróxido de tetrametilamonio, que se usa en la transesterificación convencional de glicéridos catalizada alcalina actualmente, en particular a partir de grasas y/o aceites animales y/o vegetales dado el caso reciclados, para formar monoésteres, por ejemplo, en el transcurso de una transesterificación durante la producción de biodiésel y puede separarse. Procedimientos a modo de ejemplo que dan como resultado una fase de glicerina alcalina de este tipo se dan a conocer, entre otros, en los documentos de patente DE 102 3 700 A1 y DE 102 57 215 A1.

25 “Desulfurar” significa reducir, gradualmente o a cero, un contenido de azufre en forma de azufre elemental y/o en forma de compuestos de azufre, es decir, la eliminación parcial o completa del azufre de un material.

30 “Derivados de ácidos grasos” son compuestos químicos de cualquier tipo, cuya estructura molecular todavía está influenciada en un porcentaje no insignificante por uno o más residuos de ácidos grasos. En la producción de biodiésel, los ésteres de ácidos grasos con alcoholes monohidroxílicos pequeños, sobre todo metanol, son de particular importancia para los monoésteres.

35 “Ácidos grasos” son ácidos grasos saturados o insaturados de varias longitudes. Los efectos ventajosos de la invención son particularmente importantes con respecto a los ácidos grasos más largos, dado el caso poliinsaturados, como los que se encuentran en las grasas y aceites vegetales, que se utilizan, por ejemplo, para la producción de biodiésel.

40 “Provocar una transesterificación y/o esterificación” significa que se provoca una transesterificación y/o esterificación mediante la adición de eductos correspondientes, por ejemplo, metanol, y el establecimiento de condiciones de reacción correspondientes (por ejemplo, atemperación, agitación). A menos que se indique lo contrario, estas reacciones son básicas (transesterificación) o catalizadas por ácidos (esterificación).

45 “Fase hidrófila”: la fase hidrófila puede contener un sorbente sólido o líquido, por ejemplo, glicerina. El valor del pH de la fase hidrófila es mayor de 7, preferiblemente mayor de 9 y de manera especialmente preferible mayor de 11. La fase hidrófila puede contener compuestos de azufre.

50 “Mezcla básica de reacción” significa una combinación de eductos combinada espacial y temporalmente, pero puede contener otros constituyentes adicionales, por ejemplo, catalizadores o productos. Los eductos no tienen necesariamente que reaccionar directamente entre sí. La reacción también puede comenzar sólo después de que se hayan establecido las condiciones de reacción adecuadas. Una fase que no participa directamente en la reacción también puede contarse como parte de la mezcla básica de reacción, ya que puede influir en el equilibrio de la reacción, por ejemplo, absorbiendo productos de reacción.

55 “Contenido de azufre” significa contenido de azufre en forma de azufre elemental y compuestos de azufre en total expresados en mg de azufre por kg. El contenido de azufre se midió usando espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción.

60 “Compuesto de azufre” significa, a diferencia del azufre elemental, un compuesto a cuya estructura molecular se unen o se adhieren físicamente otros átomos distintos de los átomos de azufre.

“Ácidos grasos segregados” son un subproducto del procesamiento, es decir, de la desacidificación y el refinado, de grasas crudas a aceites comestibles y grasas comestibles que, en contraste con las grasas y aceites, contienen un porcentaje significativo de ácidos grasos libres.

65 “Reacción de transesterificación y/o reacción de esterificación”. Según la invención, se utilizan como materias primas productos que no se definen con precisión, como grasas segregadas o grasas de separador. Estas materias primas

contienen triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y también porcentajes significativos de ácidos grasos libres. Por regla general, por tanto, tendrán lugar tanto reacciones de transesterificación como reacciones de esterificación. En casos individuales puede suceder que solo tenga lugar uno de los dos tipos de reacción.

- 5 “Esterificación previa” en el sentido de la invención se refiere a una reacción de transesterificación catalizada por ácidos y/o a una reacción de esterificación antes de la oxidación según la invención a un valor alcalino del pH. Sirve para reducir la formación de jabón en las etapas posteriores del procedimiento que tienen lugar en un medio alcalino.
- 10 “Hacer reaccionar” significa provocar condiciones en las cuales una mezcla básica de reacción reacciona realmente en el sentido de una conversión química. Esto puede ser sólo una combinación simple de eductos, pero también la producción de condiciones de reacción que son particularmente favorables para una reacción particular. Esto último incluye, por ejemplo, un atemperamiento o una agitación para ampliar una interfase y reforzar la convección.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación de azufre elemental y/o de compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos, que comprende al menos las etapas de:
- 5
- (a) producir una mezcla básica de reacción, que contiene un agente oxidante y una mezcla de sustancias de partida;
- 10
- el que la mezcla de sustancias de partida contiene derivados de ácidos grasos;
- en el que la mezcla de sustancias de partida comprende azufre elemental y/o compuestos de azufre;
- en el que el porcentaje de agua en la mezcla básica de reacción asciende a entre el 0 y 2% en masa;
- 15
- en el que la mezcla básica de reacción comprende un medio alcalino; y
- (b) hacer reaccionar la mezcla básica de reacción producida en la etapa (a);
- 20
- en el que se oxida el azufre elemental en presencia de los derivados de ácidos grasos y/o se oxidan los compuestos de azufre en presencia de los derivados de ácidos grasos;
- en el que se añade a la mezcla básica de reacción en la etapa (a) y/o después de la etapa (b) una primera fase hidrófila; y
- 25
- en el que la primera fase hidrófila presenta un medio alcalino, en el que
- medio alcalino significa que el valor del pH de la primera fase hidrófila es mayor de 7, y, en el caso de que la primera fase hidrófila sea anhidra, que, cuando la primera fase hidrófila se extrae con agua bidestilada en una razón volumétrica 1:1, el valor del pH de la fase acuosa resultante es mayor de 7, caracterizado porque
- 30
- a la mezcla básica de reacción en la etapa (a) y/o después de la etapa (b) se le añade un agente de transferencia de fases;
- en el que el agente de transferencia de fases contiene o se compone de una sustancia o cualquier combinación de sustancias, seleccionada de un grupo que consiste en:
- 35
- éter, en particular tetrahidrofurano, 1,4-dioxano; cetona, en particular acetona; isopropilidenglicerina, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones;
- 40
- en el que el agente de transferencia de fases está presente después de la adición a la mezcla básica de reacción preferiblemente en un porcentaje de hasta el 2% en masa, en particular entre el 1 y el 2% en masa, con respecto a la mezcla básica de reacción.
- 45
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera fase hidrófila contiene o se compone de glicerina, glicol o una mezcla de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el procedimiento comprende además la etapa de:
- 50
- (c) separar la primera fase hidrófila;
- en el que la primera fase hidrófila contiene compuestos de azufre, que se han formado en la etapa (a) y/o la etapa (b) a través de oxidación a partir del azufre elemental contenido en la mezcla de sustancias de partida y/o a partir de los compuestos de azufre contenidos en la mezcla de sustancias de partida, o que ya están presentes en la mezcla de sustancias de partida en la forma en la que están contenidos en la primera fase hidrófila.
- 55
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el procedimiento comprende además la etapa de:
- 60
- (d) antes de la etapa (a), provocar una transesterificación catalizada por ácidos de derivados de ácidos grasos en el volumen total de la mezcla de sustancias de partida o en un volumen parcial de la mezcla de sustancias de partida.
- 65
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el procedimiento comprende además la etapa de:

- (e) provocar una transesterificación de derivados de ácidos grasos en la fase lipófila de la mezcla básica de reacción que resulta de la etapa (c);
- 5 preferiblemente en presencia de una fase hidrófila segunda o adicional que se forma o se añade durante la transesterificación, preferiblemente de una fase de glicerina alcalina segunda o adicional; y
- (f) separar preferiblemente la fase hidrófila segunda o adicional de la mezcla básica de reacción que resulta de la etapa (e);
- 10 en el que la combinación de las etapas (e) y (f) se repite preferiblemente una vez, dos veces, tres veces o con un número de repeticiones mayor.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa (a) y/o (b) se provoca una transesterificación catalizada por bases de derivados de ácidos grasos en la mezcla básica de reacción.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (a) como agente oxidante se utiliza al menos uno de los siguientes agentes oxidantes o preparaciones de agentes oxidantes o cualquier combinación de los mismos:
- 20 peróxido de hidrógeno, es decir, H_2O_2 , en disolución acuosa, preferiblemente con una concentración del 1 al 60% en masa y de manera especialmente preferible en una concentración del 30% en masa;
- 25 aductos de peróxido de hidrógeno, preferiblemente percarbonato, en particular percarbonato de sodio, es decir, $Na_2CO_3 \times H_2O_2$, peróxido de urea, es decir, peróxido de carbamida, que puede representarse como $N_2H_4CO \times H_2O_2$, con distintos porcentajes de H_2O_2 activo; así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones;
- 30 sales y compuestos similares a sales de H_2O_2 , preferiblemente peróxido de bario, peróxido de sodio, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones;
- peróxidos orgánicos, preferiblemente peróxido de acetona o peróxido de benzoílo, así como sus disoluciones, mezclas y preparaciones; y
- 35 perclorato, permanganato, perborato, ozono y ozónido.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d), (e) y (f), preferiblemente la desulfuración incluyendo la oxidación y la transesterificación, se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de desde 10 hasta 160°C, preferiblemente desde 40 hasta 70°C, en particular desde 50 hasta 65°C.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el procedimiento se realiza a presión normal, en particular a 1013,25 hPa o a otra presión ambiental que se encuentra de manera natural, en recipientes de reacción sin una resistencia a la compresión particular; o, en particular cuando la temperatura de reacción excede la temperatura de ebullición de uno de los componentes alcohólicos utilizados para la transesterificación, se realiza en recipientes a presión a una presión mayor correspondiente.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se realizan una o más, preferiblemente la totalidad, de las etapas del procedimiento en un medio alcalino, preferiblemente a un valor del pH de 9 o mayor, más preferiblemente 11 o mayor.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se deja reaccionar la mezcla básica de reacción con el agente oxidante un tiempo de hasta 5 horas, preferiblemente hasta 1 hora y de manera especialmente preferible hasta 30 minutos.
- 55 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción se realiza con una adición del 0,01 al 25% en masa, preferiblemente del 0,1 al 0,5% en masa, del agente oxidante usado en relación con una fase lipófila de la mezcla básica de reacción o en relación con la mezcla básica de reacción, en el que al usar el agente oxidante en forma de una disolución, mezcla o preparación para la dosificación siempre se considera sólo el componente activo, es decir, el propio agente oxidante.
- 60 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en una o más, dado el caso en la totalidad, de las etapas del procedimiento la mezcla básica de reacción se agita o se mantiene en movimiento a través de otro procedimiento de agitación para, entre otros, aumentar la interfase y potenciar
- 65

la mezcla convectiva.

14. Uso de un agente oxidante para la oxidación de azufre elemental y/o compuestos de azufre en presencia de derivados de ácidos grasos en una mezcla básica de reacción en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.

5