

64



18
ADON
D6T
Organización y
Mantenimiento

Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-588691

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO ADSORBENTE AMORFO, MÉTODO PARA SU OBTENCIÓN Y
SU USO EN EL BLANQUEAMIENTO DE GRASAS Y/O ACEITES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE SÜD-CHEMIE AG.

DOMICILIO MÜNCHEN - ALEMANIA

74. APODERADO JUAN CARLOS URIBE RESTREPO

22. BOGOTÁ, D. C., JUNIO 05, 2009

991

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-058691 - 00000-0000

Fecha: 2009-06-05 17:08:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: SÜD-CHEMIE AG

Dirección: LENBACHPLATZ 6 80333, MÜNCHEN,
ALEMANIA

Nacionalidad o Domicilio: MÜNCHEN, ALEMANIA

Lugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUAN CARLOS URIBE RESTREPO

Dirección: CALLE 93B No. 12 - 48, Piso 4o.

Teléfono: 601 9660 Fax: 611 4209

E-mail: tum@tumnet.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 79.159.313 TP 54.493

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER ANEXO

Dirección: VER ANEXO

Nacionalidad o Domicilio VER ANEXO

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/009655

Fecha 07/11/2007

Publicación Internacional No. WO/2008/055675 A1

Fecha 15/05/2008

⑥ Título (54) ADSORBENTE AMORFO, METODO PARA SU OBTENCION Y SU USO EN EL
BLANQUEAMIENTO DE GRASAS Y/O ACEITES

⑦ Clasificación Internacional (51)

B01J 20/28 (2006.01), B01J 20/12 (2006.01), C11B 3/10 (2006-01)

⑧ Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) Pais de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

EP

07/11/2006

06023142.0

⑨ Comprobante de pago No.

Fecha

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

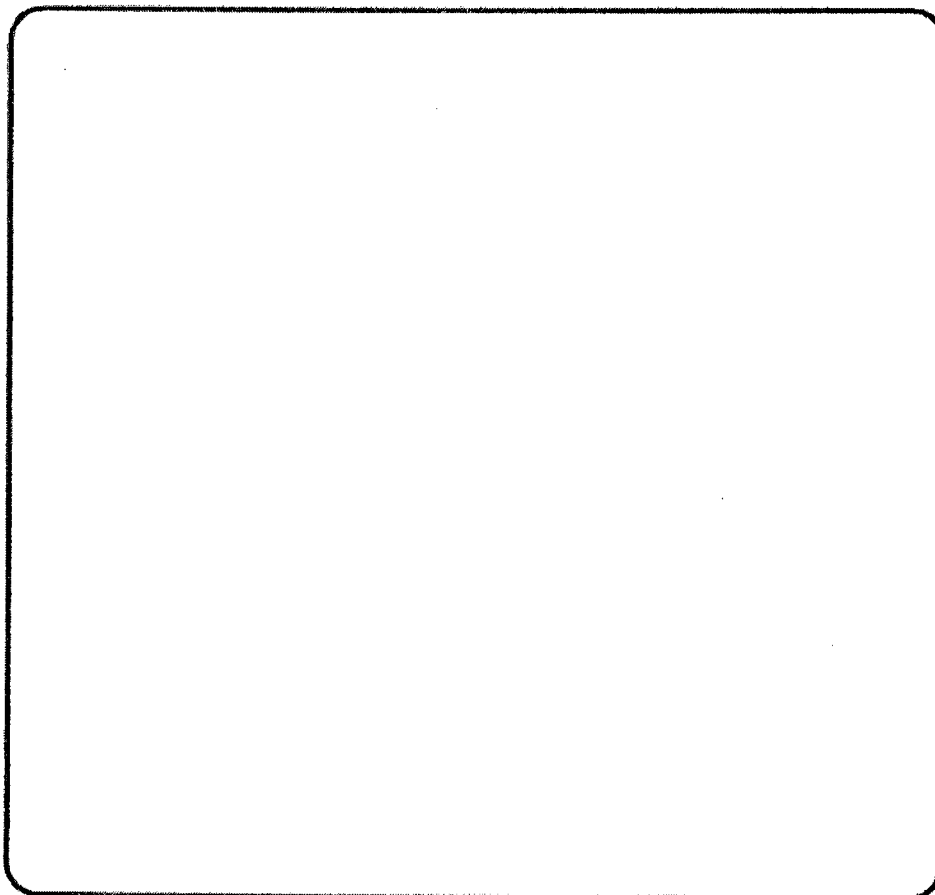
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: JUAN CARLOS URIBE RESTREPO

FIRMA:

C.C. 79.159.313

T.P. 54.493

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

INVENTORES

JOSE ANTONIO ORTIZ NIEMBRO

Calzada San Ignacio sur # 13 Arboledas de San Ignacio Puebla, Puebla 72590 (México)

GERMAN SOLIS SANTAMARIA

Calle Unión 4132, Col. Ejidal Guadalupe Zavaleta, 72154 Puebla, Pue. (México)

ERIK THOMASSINY VILLAURRUTIA

Privada 23 sur 3702, Lienzo11 72410 Puebla, Pue (México)

RUF FRIEDRICH

Schlossfeld 7 84184 Ast, Alemania

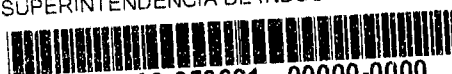
4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 41,213
FECHA : JUNIO 4 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-058691- -00000-0000

Fecha: 2009-06-05 17:08:05 Dep. 2020 NUECREACION!
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
TRIANA URIBE & MICHELSEN CONSIGNACION		BANCO DE BOGOTA	062754387	16958723	04/06/2009	9,657,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	452,000.00
		TOTAL :	\$ 452,000.00

SON: CUATROCIENTOS CINCUENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 41,598
FECHA : JUNIO 5 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-058691- -00000-0000

Fecha: 2009-06-05 17:08:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
TRIANA URIBE & MICHELSEN CONSIGNACION		BANCO DE BOGOTA	062754387	16949052	05/06/2009	876,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	88,000.00
		TOTAL :	\$ 88,000.00

SON: OCHENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 41,214
FECHA : JUNIO 4 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-058691- -00000-0000

Fecha: 2009-06-05 17:08:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
TRIANA URIBE & MICHELSEN CONSIGNACION		BANCO DE BOGOTA	062754387	16958723	04/06/2009	9,657,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 200,000.00

SON: DOSCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SOLICITUD INTERNACIONAL



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2008 (15.05.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/055675 A1

(51) International Patent Classification:

B01J 20/28 (2006.01) **C11B 3/10** (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)11, 72410 Puebla, Pue. (MX). **RUF, Friedrich** [DE/DE];
Schlossfeld 7, 84184 Ast (DE).

(21) International Application Number:

PCT/EP2007/009655

(74) **Agent: WESTENDORP, Michael, O.**; Splanemann Re-
itzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469
München (DE).

(22) International Filing Date:

7 November 2007 (07.11.2007)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

06023142.0 7 November 2006 (07.11.2006) EP

(81) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.(71) **Applicant** (for all designated States except US): **SÜD-
CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München
(DE).(84) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) **Inventors/Applicants** (for US only): **ORTIZ NIEM-
BRO, José Antonio** [MX/MX]; Calzada San Ignacio Sur
13, Arboledas de San Ignacio, Puebla, Puebla 72590
(MX). **SOLIS SANTAMARIA, Germán** [MX/MX];
Calle Union 4132., Col. Ejidal Guadalupe Zavaleta.,
72154 Puebla, Pue. (MX). **THOMASSINY, VILLAU-
RUTIA, eRIK** [MX/MX]; Privada 23 sur 3702, Lienzo**Published:**

— with international search report

(54) **Title:** AMORPHOUS ADSORBENT, METHOD OF OBTAINING THE SAME AND ITS USE IN THE BLEACHING OF
FATS AND/OR OILS(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing an adsorbent, in particular a bleaching earth, wherein a clay material
having: a surface area of 180 to 300 m²/g; a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l; wherein at least 60 % of the total pore volume are
provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore
diameter of less than 250 Å and at least 15 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of 140 to 250
Å; and said clay material having an amorphous structure according to XRD data; is activated by an activation procedure. Further,
the invention relates to an adsorbent as obtained by the method and a method for purification of oils, fats and biofuels.

WO 2008/055675 A1

BÚSQUEDA INTERNACIONAL



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/009655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J20/28 B01J20/12 C11B3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/105936 A (SUED CHEMIE AG [DE]; FLESSNER UWE [DE]; ORITZ NIEMBRO JOSE ANTONIO [MX]) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application page 18 pages 20-23; tables Ib,II; compound SSP pages 25-26; table V	1-23
X	DE 103 56 894 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 7 July 2005 (2005-07-07) paragraphs [0015] - [0017] paragraphs [0021] - [0025] paragraphs [0036], [0037] examples; table I claims 1,3-10	1-23
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2007

Date of mailing of the international search report

03/01/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/009655

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/071183 A (SVENSKA AEROGEL AB [SE]; NORBERG SVEN-PETER [SE]; LINDAHL LARS GOESTA) 6 July 2006 (2006-07-06) page 8, line 15 - page 9, line 13 page 10, line 14 - page 13, line 5; table 1 page 14, line 31 - page 16, line 10; figures 1,2; tables 2-5	1,2, 4-10, 14-16
A		17-23
X	LI Y ET AL: "One-step synthesis of hydrothermally stable cubic mesoporous aluminosilicates with a novel particle structure" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 60, no. 1-3, 19 June 2003 (2003-06-19), pages 51-56, XP004430812 ISSN: 1387-1811 figure 4; table 1	15
X	US 2003/150811 A1 (WALTER THOMAS H [US] ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14) paragraph [0151] example 4; table 5; compounds 3F1, 3P1, 3U	15
X	CARRADO K A ET AL: "Materials derived from synthetic organo-clay complexes as novel hydrodesulfurization catalyst supports" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 20, no. 1-3, February 1998 (1998-02), pages 17-26, XP004117504 ISSN: 1387-1811 pages 18-19; figure 1 pages 20-22; figures 3d,4d,5; table 1	15
A	O'BRIEN R J ET AL: "Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer-Tropsch catalysts" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 196, no. 2, 10 April 2000 (2000-04-10), pages 173-178, XP004272275 ISSN: 0926-860X page 174; table 1	15,17

12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/009655

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004105936	A	09-12-2004	CN 1802205 A	12-07-2006
			DE 10324561 A1	16-12-2004
			EP 1635943 A1	22-03-2006
			US 2006128564 A1	15-06-2006
DE 10356894	A1	07-07-2005	NONE	
WO 2006071183	A	06-07-2006	CA 2592619 A1	06-07-2006
			EP 1838435 A1	03-10-2007
			SE 529160 C2	15-05-2007
			SE 0403164 A	28-06-2006
US 2003150811	A1	14-08-2003	US 2007135304 A1	14-06-2007

RESUMEN INGLÉS

ABSTRACT

The invention relates to a method for producing an adsorbent, in particular a bleaching earth, wherein a clay material having: a surface area of 180 to 300 m²/g; a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/g; wherein at least 60 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å and at least 15 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å; and said clay material having an amorphous structure according to XRD data; is activated by an activation procedure. Further, the invention relates to an adsorbent as obtained by the method and a method for purification of oils, fats and biofuels.

DESCRIPCIÓN

AMORPHOUS ADSORBENT, METHOD OF OBTAINING THE SAME AND ITS USE IN THE BLEACHING OF FATS AND/OR OILS

The invention relates to a method for producing an adsorbent, in particular a bleaching earth, an adsorbent obtained by said method, and a method for bleaching fats and/or oils.

In the industrial production of edible and inedible oils and fats so-called bleaching earths are used to remove coloured pigments as well as colourless pigments from the crude oils and fats. By this adsorptive purification process taste, colour and also stability of the oils and fats may be substantially improved. For purification different types of bleaching earths may be used. A first group is formed by so-called high performance bleaching earths (HPBE). HPBE are produced by leaching bentonite clays with strong mineral acids at a temperature of about the boiling temperature of the acid. To obtain high performance bleaching earths typically about 60 to 90 wt.-% of concentrated acid based on the dry starting clay material are used. During leaching aluminium ions together with other metal ions are re-

17

moved from the clay structure and dissolved in the acid. After leaching the salts formed during activation and the acid must be separated from the product clay by filtration and residual acid must be removed from the clay by sufficient washing with water. If high levels of residual acid are left in the clay, the quality of the bleached oil is impaired. High residual acid levels generate undesirable free fatty acids from the fatty acid triglycerides in the oil. During leaching of the clay with acid a waste liquid is produced containing salts of the ions leached from the clay as well as residual acid. Such waste liquid must be neutralized for deposition or may be used in a further process, e.g. the treatment of sewage water.

WO 2004/105936 discloses a method for reprocessing an acid suspension as obtained in the manufacturing of HPBE. The suspension is mixed with an alkali silicate solution such that the pH of the mixture is adjusted to more than 4. The formed precipitate is separated from the liquid phase, optionally washed, dried and ground. The precipitate comprises about 79,5 wt.-% SiO_2 and about 6.1 wt.-% Al_2O_3 . It has a pore volume of about 0.685 ml/g and a surface area of about 370 m^2/g .

A further group of bleaching earths are naturally-occurring clays that basically only need drying for activation. Such naturally active bleaching earths (NABE) are used since several hundreds of years. They may be produced at relatively low cost but have the disadvantage that they have a comparatively low bleaching activity. Therefore, in comparison with HPBE larger amounts of bleaching earth have to be used and, therefore, higher losses of oil remaining in the used bleaching earth have to be tolerated. Naturally occurring clays having bleaching activity are rich in minerals attapulgite or sepiolite, which are also classified as palygorskite clays.

A third group of bleaching earths are the so-called surface modified bleaching earths (SMBE) which are obtained by depositing a small amount of acid onto a naturally active bleaching earth. The activation of the clay may be performed by spraying a solution of an acid onto the clay followed by drying, or by grinding the clay together with a solid acid, e.g. citric acid. By deposition of the acid onto the clay an "in-situ activation" is achieved. No washing of the clay with water is required after activation and, therefore, SMBE may be produced at reasonable costs. The bleaching activity of SMBE is higher than of NABE but usually does not reach the activity of HPBE. SMBE are produced from clays containing attapulgite or hormite. These clays have a quite high specific surface area of about 100 to 180 m²/g and a total pore volume of about 0.2 to 0.35 ml/g. During activation with acid, however, salts formed on the surface of the clay as well as residual acid remain on the clay product and may be deposited in the pores of the clay such that pore volume and surface area are reduced in comparison with the starting clay.

US 5,008,226 discloses a process for making acid-activated bleaching earth from certain naturally occurring mixtures of calcium bentonite and attapulgite clay. The process involves treating such clay with low levels of activating acid which are mixed with the dried and ground clay, or spray dried from slurries containing the clay-acid mixture. The clay has a pore volume of about 0,25 to 0,50 ml/g and a specific surface area of 100 to 150 m²/g. The mineral used as starting clay comprises 71 to 75 wt.-% SiO₂ and 11 to 16 wt.-% Al₂O₃. The attapulgite/ bentonite mineral is treated at a temperature of about 25 to 100 °C with about 1 to 10 wt.-% acid. The acid activated product may be used immediately after drying without the necessity of an intermediate washing step.

US 5,869,415 discloses a process for activation of layered silicates having an ion exchange capacity (IEC) of at least 25 meq/100 g by treating them with an acid. The layered silicate is activated with about 1 to 10 wt.-% (based on the dry layered silicate) of an acid at a temperature of not more than 80 °C. The activated layered silicate is calcined at temperatures of about 200 to 400 °C and comminuted, if desired. The layered silicates have a specific surface area of about 130 to 170 m²/g, a pore volume of about 0.27 to 0.35 ml/g and an ion exchange capacity of 38 to 68 meq/100 g.

WO 99/02256 discloses a method for the manufacture of a bleaching clay wherein a clay having a moisture level of not more than about 45 wt.-% is treated with an aqueous acid solution to provide an acidified clay having an acid content in the range of about 1 to 5 wt.-%, based on the dry weight of the clay. The clay is ground to a mean particle size in the range of about 25 to 45 µm and then dried to a moisture level of not more than about 13 wt.-%. As a starting material is used a palygorskite-smectite clay.

Hitherto have been used layered silicates, in particular smectites and palygorskites, as a starting material for the manufacturing of acid activated bleaching earths. These clays have a specific surface area of about 100 to 180 m²/g, a pore volume of 0,25 to 0,50 ml/g and an ion exchange capacity of about 40 to 70 meq/100 g. Recently have been described clay materials suitable for bleaching of oils and fats that have an amorphous structure and therefore may not be designated as smectite or palygorskite clay. Such materials have a high surface area and a high pore volume and are rich in SiO₂. Those clay-like materials may be found in nature. They are completely different in their structure when compared to the clays hitherto used as bleaching earth or for the manufacturing of acid activated bleaching earth.

WO 2006/131136 discloses an adsorbent containing a clay material having a specific surface area of more than $200 \text{ m}^2/\text{g}$, an ion exchange capacity of more than $40 \text{ meq}/100 \text{ g}$; and a pore volume determined by nitrogen porosimetry of more than $0,5 \text{ ml/g}$, wherein at least 40 % of the pore volume is provided by pores, having a pore diameter of at least 14 nm and at most 25 % of the pore volume is provided by pores having a diameter of less than 7.5 nm. The clay material is amorphous according to its XRD-data and comprises a large amount of SiO_2 such that it seems the clay material comprises a network formed of amorphous SiO_2 in which small platelets of clay are arranged. The bleaching earth is particularly suitable for the bleaching of oil containing low amounts of phospholipids, e.g. palm oil.

This new class of bleaching earths provides the advantage of having a high bleaching activity which may be further enhanced by surface treatment with acid, e.g. by spraying an aqueous solution of an acid onto the clay material. Because of its high bleaching activity only small amounts of bleaching earth have to be added to the oil to be purified to obtain the desired purification degree. Besides high bleaching efficiency a bleaching earth suitable for large scale application should also provide high filtration efficiency and high oil retention efficiency. A high filtration efficiency is important to allow filtration of the oil after bleaching within a reasonable time period. A high oil retention efficiency is important to minimize losses of oil remaining in the used bleaching earth. To obtain an optimum bleaching earth all three prerequisites must be fulfilled. Bleaching activity efficiency, filtration efficiency and oil retention efficiency may be combined to a total efficiency to allow evaluation of a bleaching earth. A bleaching earth suitable for bleaching oils on a large scale basis therefore should provide a high total efficiency.

It therefore is an object of the invention to provide a method for obtaining a bleaching earth that has a high total efficiency.

This object is solved by a method according to claim 1. Preferred embodiments are defined in the depending claims.

Surprisingly, it has been found that by carefully selecting the starting material a bleaching earth may be produced, that has a high bleaching activity, a high filtration efficiency and a high oil retention efficiency and therefore a high total efficiency. The bleaching earth according to the invention may be used in low amounts to achieve the desired purification of a crude oil within short time and with low losses.

To allow an estimation of total efficiency, the bleaching activity efficiency, the filtration efficiency and the oil retention efficiency must be weighted. Bleaching activity efficiency is most important for the use of a bleaching earth to allow rapid bleaching with small amounts of bleaching earth. The bleaching activity efficiency may be obtained by measuring the red colour intensity after bleaching and deodorization of an oil. The detailed method for obtaining the bleaching activity efficiency is described in the experimental part of the description. The bleaching activity efficiency amounts to 60 % of the total efficiency.

The filtration rate efficiency is determined by measuring the time necessary for a given amount of a given oil to pass a defined filter package. A filtration rate of 45 seconds is defined as being a filtration rate efficiency of 100 %. The filtration rate efficiency amounts for 20 % of the total efficiency.

The oil retention efficiency is determined by measuring the amount of oil retained in the bleaching earth after use. An oil

retention of 35 wt.-% is considered 100 % efficiency. The oil retention efficiency amounts for 20 % of the total efficiency. Methods for determining the filtration rate efficiency and the oil retention efficiency are presented in the experimental part of the application.

The adsorbent obtained with the method according to the invention has a large amount of micropores having a diameter of less than 250 Å, which the inventors believe to be efficient in the adsorption of coloured impurities, e.g. chlorophyll. The adsorbent further has a low amount of pores having a diameter of > 800 Å and less than 15 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å. Such larger pores adsorb oil and, as the adsorbent has a low amount of large pores, it shows a low oil retention. The inventors further assume that a further effect caused by the low amount of larger pores is the better filtration efficiency. It is believed that the large pores are "blocked" by crude oil passing a filter formed by the adsorbent and therefore effect a decrease in filtration rate. Due to the low amount of larger pores, the adsorbent obtained by the method according to the invention therefore has a better filtration rate. In summary, by carefully selecting the ratio of pore volumes formed of pores having a defined diameter, an adsorbent having a high total efficiency may be obtained.

According to a first aspect of the invention therefore is provided a method for producing an adsorbent, in particular a bleaching earth, wherein a clay material having:

- a surface area of 180 to 300 m²/g;
- a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
- wherein at least 60 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less

- than 250 Å, at least 15 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å; and
- said clay material having an amorphous structure according to XRD data;

is activated by an activation procedure.

The clay material used as a starting material in the method according to the invention may be a synthetic material. Preferably, however, is used a clay material provided from a natural source. Opposite to the minerals used hitherto for the manufacturing of bleaching earth, which are layered silicates, an amorphous material is used that does not show sharp reflexes in an X-ray diffraction pattern. The clay material must have a high specific surface area and a large total pore volume. The inventors believe that the distribution of the pore volume within pores of different size is essential for the high bleaching activity. In particular if activated with acid it is believed, that a small amount of acid is retained in some of the pores of a distinct size and, therefore, enhance bleaching activity without causing a cleavage of fatty acid glycerides.

The clay material preferably comprises a high amount of SiO₂ of more than 60 wt.-%, particularly preferred more than 65 wt.-% and most preferred more than 70 wt.-%. According to an embodiment, the clay material contains less than 75 wt.-% SiO₂. It therefore is believed that the clay material comprises a network matrix made of amorphous SiO₂ into which small clay particles are inserted which therefore may provide a high bleaching activity.

As described above, the inventors believe, that the clay material comprises a matrix-like network of SiO₂, into which small

24

platelets of clay are introduced. The clay material therefore preferably has a low aluminium content, which forms a component of the clay particles. Preferably, the clay material contains aluminium, calculated as Al_2O_3 , in an amount of less than 15 wt.-%, more preferred less than 12 wt.-%, particularly preferred less than 11 wt.-% and most preferred less than 10 wt.-%. The clay material preferably contains aluminium, calculated as Al_2O_3 , in an amount of more than 2 wt.-%, more preferred more than 4 wt.-%, particularly preferred more than 6 wt.-% and most preferred more than 8 wt.-%.

Further, the clay material preferably contains calcium, calculated as CaO , in an amount of less than 5 wt.-%, more preferred less than 4 wt.-%, particularly preferred less than 3 wt.-%.

According to a further embodiment, the clay material contains magnesium, calculated as MgO , in an amount of preferably less than 5 wt.-%, more preferred less than 4 wt.-%, particularly preferred less than 3 wt.-%.

According to a further embodiment, the clay material contains iron, calculated as Fe_2O_3 , in an amount of preferably less than 5 wt.-%, more preferred less than 4 wt.-%, particularly preferred less than 3 wt.-%.

The clay material has a high specific surface area of 180 to 300 m^2/g , preferably 185 to 250 m^2/g , particularly preferred 190 to 230 m^2/g as determined by the BET-method.

The clay material is further characterized by a large total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l, preferably 0.55 to 0.65 ml/l. The large total pore volume is believed to allow a rapid access of the oil to the small clay particles and, therefore, an efficient bleaching of the crude oil.

To obtain a high bleaching activity, in particular in the activated state, it is important that at least 60 %, preferably 65 to 70 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 %, preferably at least 50 %, particularly preferred 55 to 60 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å and at least 15 %, preferably at least 20 %, particularly preferred 21 to 25 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å. Less than 20 % of the total pore volume, preferably less than 15 %, particularly preferred 10 - 14 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å.

According to a preferred embodiment at least 20 %, preferably at least 25 %, particularly preferred at least 30 %, and most preferred 33 to 40 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore diameter of less than 140 Å.

According to a further embodiment preferably at least 10 %, particularly preferred at least 13 %, most preferred 15 to 20 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore diameter of 75 to 140 Å.

In a further embodiment preferably less than 40 %, particularly preferred less than 35 %, most preferred 25 to 33 % of the total pore volume of the clay material is formed by pores having a pore diameter of 250 to 800 Å.

In a still further embodiment preferably at least 12 %, particularly preferred at least 14 %, most preferred 15 to 20 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore volume of less than 75 Å.

According to a further preferred embodiment less than 80 %, preferably less than 75 %, particularly preferred 60 to 70 % of

the total pore volume of the clay material is formed by pores having a pore diameter of more than 140 Å.

In a further preferred embodiment less than 60 %, preferably less than 50 %, particularly preferred 40 - 45 % of the total pore volume is formed by pores having a pore diameter of at least 250 Å.

Preferred ranges of the total pore volume in relation to the pore diameter are summarized in the following table:

Preferred percentages of the total pore volume formed by pores of a distinct pore diameter

pore diameter	preferred	particularly preferred	most preferred
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 %

The clay material used in the method according to the invention preferably does hardly swell when deposited in water. It therefore may be separated from the oil with ease after the bleaching procedure. The sediment volume in water preferably is less than 10 ml/2 g, particularly preferred less than 8 ml/2g. The sediment volume in water preferably is at least 2 ml/2g, more preferred at least 3 ml/2g, particularly preferred at least 4 ml/2g.

The clay material, in particular when mined from a natural source, preferably has a cation exchange capacity of more than 40 meq/100 g, particularly preferred of more than 45 meq/100 g

and is most preferred selected within a range of 44 to 70 meq/100 g. High activity bleaching earth obtained by extracting a clay mineral with boiling strong acid is characterized by a very low cation exchange capacity of usually less than 40 meq/100 g and in most cases of less than 30 meq/100g. The clay material used in the method according to the invention therefore can clearly be distinguished from such high performance bleaching earth.

The clay material used in the method according to the invention has an amorphous structure according to XRD data. In an XRD-diffractogram of the clay material used in the method of the invention the reflexes are hardly visible above noise. The ratio signal noise for reflexes regarding the clay material, in particular the smectite phase, is according to an embodiment of the invention close to 1 and may be according to a further embodiment within a range of 1 to 1.2. However, sharp reflexes may be visible in the diffractogram originating from impurities of the clay material, e.g. quartz. Such reflexes are not considered for determination of the signal/noise ratio.

Preferably a clay material is used in the method of the invention, which does not or does hardly show a 001 reflection indicating the layer distance within the crystal structure of bentonite particles. Hardly visible means that the signal-to-noise ratio of the 001 reflection of the smectite particles is preferably less than 1.2, particularly preferred is within a range of 1.0 to 1.1.

Activation in the sense of the method according to the invention is achieved by every method that effects an increase in bleaching activity, which may be determined e.g. by determination of Lovibond colour index according to AOCS Cc 13b-45 and/or determination of Chlorophyll A according to AOCS Cc 13d-55.

Activation of the crude clay material may be performed by simply drying the clay material. Drying is performed at temperatures of preferably less than 180 °C, particularly preferred less than 150 °C, most preferred within a range of 80 to 120 °C. Drying may be performed in usual apparatuses, e.g. a rotating oven. After drying, the clay material may be milled to a suitable particle size.

Preferably, however, activation is performed by treating the crude clay material with acid. By the treatment with acid the treated clay material shows an acid reaction and the bleaching activity is increased. Whereas a 10 wt.-% slurry of the naturally active clay material has a slightly basic pH of preferably 8.0 to 8.5, after acid activation of the clay material a 10 wt.-% slurry shows a pH-value of < 6.0, preferably 2.5 - 5.0, particularly preferred 3.0 to 4.5.

According to a first embodiment, activation of the clay material is performed by surface activation, i.e. by depositing an acid onto the clay material. Activation may be achieved e.g. by spraying an aqueous solution of an acid onto the crude clay material or by milling the clay material together with a solid acid. The clay material preferably is dried before activation to a moisture content of less than 20 wt.-% H₂O, particularly preferred 10 - 15 wt.-%. Suitable acids are phosphorous acid, sulphuric acid and hydrochloric acid. A preferred solid acid is citric acid. However citric acid may be used for activation also in the form of an aqueous solution. In this embodiment of the method it is not necessary to remove residual acid deposited on the clay material and salts produced during activation by e.g. washing with water. Preferably after deposition of the acid on the clay material there is not performed any washing step but the acid treated clay material is only dried and then ground to suitable particle size.

In this embodiment of the method according to the invention in a first step an optionally dried crude clay material having the above described features is provided. Onto the clay material is deposited an acid. The amount of acid deposited on the clay material is preferably selected within a range of 1 to 10 wt.-%, particularly preferred 2 to 6 wt.-%, calculated as water-free acid and based on the weight of the dry (water-free) clay material. Surprisingly, the pore volume as well as the surface area of the clay material are about the same as the corresponding values of the crude clay material such that it seems that hardly any salt formation occurs during surface activation. Preferably, during surface activation the specific surface area does not alter for more than 20 %, preferably not more than 10 %.

According to this embodiment the surface activation of the clay material may be performed in such a way, that the clay material is activated in an aqueous phase. The clay material, preferably in the form of a fine powder, may be dispersed in water. The acid may then be added to the slurry of the clay material in the form of a concentrated acid. However, the clay material may also be dispersed in an aqueous solution of the acid. According to a preferred embodiment the aqueous acid may be sprayed onto the clay material, which is provided in the form of small lumps or of a fine powder. The amount of water used for preparing the diluted acid is selected to be as small as possible. Residual water on the clay material may be removed after acid activation. The humidity of the clay material preferably is adjusted to be less than 20 wt.-%, particularly preferred less than 10 wt.-%. The activated clay material may then be ground to a suitable size.

According to a further preferred embodiment, the crude clay material having the features as defined above is leached with acid, preferably at elevated temperature, particularly at a tem-

perature corresponding to about 5 to 20°C less than the boiling point of the mixture. The leaching is preferably performed with a low amount of acid compared to the amount of acid used in the manufacturing of HPBE. Preferably the amount of acid, calculated as water-free acid and referring to the dried (water-free) clay material, is selected within a range of 15 to 40 wt.-%, particularly preferred 20 to 30 wt.-%. Despite of the low amount of acid used for leaching of the clay a significant increase in bleaching activity is achieved which is comparable to HPBE currently offered on the market.

The leaching of the clay is performed in a usual way. A slurry of the clay material in the acid is heated to the desired temperature. The time for extracting the clay material with hot acid is selected according to the amount of clay material treated. Usually a leaching period of 2 to 12 h is sufficient to achieve the desired increase in bleaching activity. The slurry of the leached clay material is then filtered and the solid adsorbent material is washed with water to remove salts that have formed during the acid treatment, and residual acid.

Surprisingly, the specific surface area as well as the pore volume is not altered much during acid leaching. The clay material treated with boiling acid has a pore volume and a specific surface area that is preferably not enlarged by more than 20 % in comparison to the untreated clay material. As a further advantage, the yield of the acid leaching is quite high. Preferably, the yield is in a range of 80 to 95 %, based on the dry clay material.

For the acid leaching, preferably strong inorganic acids are used. Particularly preferred acids are sulphuric acid and phosphoric acid.

Further, the amount of aluminium, calculated as Al_2O_3 , contained in the acid-leached clay material preferably is less than 15 wt.-%, more preferred less than 12 wt.-%, particularly preferred less than 11 wt.-% and most preferred less than 10 wt.-%. The amount of aluminium, calculated as Al_2O_3 , contained in the acid-leached clay material preferably is more than 2 wt.-%, more preferred more than 4 wt.-%, particularly preferred more than 6 wt.-% and most preferred more than 8 wt.-%.

Before using the activated clay material e.g. for the bleaching of oils and fats, the particles are adjusted to a suitable particle size. Grinding may be performed either before or after activation. If a surface activated bleaching earth is produced, grinding is preferably performed after acid activation. In the production of a high performance bleaching earth the particle size is preferably adjusted before activation such that an efficient leaching of the clay material may be performed. Grinding is preferably performed such that a typical particle size distribution of a bleaching earth is adjusted after activation. The dry residue of the bleaching earth on a sieve of a mesh size of 63 μm preferably is within a range of 20 to 40 wt.-% and the dry residue on a sieve of a mesh size of 25 μm preferably is within a range of 50 - 65 wt.-%.

The clay material used in the method according to the invention has a high bleaching activity, which may be increased by treating the clay material with acid. Therefore, the invention is also directed to a clay material having an amorphous structure according to XRD data and having:

- a surface area of 180 to 300 m^2/g ;
- a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
- wherein at least 60 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is

provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å, at least 15 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is provided by pores having a diameter of > 800 Å.

Such clay material may be produced by the method as described above. Preferred embodiments of the clay material, in particular in the activated form, have already been described above. For details reference therefore is made to the corresponding passages of the above description of the method for producing an adsorbent according to the invention.

Particularly preferred the clay material is in an acid activated form and a 10 wt.-% slurry of the acid activated clay material in distilled water has a pH of < 6, preferably < 5.0, particularly preferred < 4.5. Preferably, a 10 wt.-% slurry of the acid activated clay material in distilled water has a pH of > 1, more preferred > 2, particularly preferred > 2,5.

Further, the invention is directed to a method for refining fats and/or oils, wherein:

- a raw oil derived from animal or plant material is provided;
- the raw oil is treated with a bleaching material comprising a clay material having:
 - a surface area of 180 to 300 m²/g;
 - a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
 - wherein at least 60 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diame-

- ter of less than 250 Å, at least 15 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of > 800 Å; and
- said clay material having an amorphous structure according to XRD data; and
- the bleached oil is separated from the used bleaching material.

By the method of the invention a significant decrease of the Lovibond colour index as well as a significant decrease in the concentration of phosphorous and iron in the bleached oil may be obtained. The method according to the invention therefore allows a simple and efficient refining of oils and fats.

In the refining of oils is usually performed first a degumming step to remove e.g. phospholipids. The crude oil is treated with water by stirring for preferably 10 to 20 minutes at a temperature of preferably 70 to 80 °C at ambient pressure. The aqueous phase is separated e.g. by centrifugation and then in a second degumming step is added an acid, in particular phosphorous acid or citric acid, and the mixture is preferably stirred for further 10 to 30 minutes at a temperature of preferably 70 to 100 °C and ambient pressure. Towards end of the degumming, water may be added in an amount of preferably 1 to 2 wt.-% of the crude oil to increase efficiency of degumming. Temperature and stirring time may be adjusted to the particular oil or fat to be treated.

In the bleaching process may be first performed a wet bleaching followed by vacuum bleaching. To the degummed oil is added water in an amount of preferably 0.1 to 0.5 wt.-% and bleaching earth in an amount of preferably 0.3 to 2.0 wt.-%. The mixture is

stirred at preferably 80 to 100 °C at ambient pressure for preferably 15 to 30 minutes. Then, the pressure is reduced to preferably about 100 mbar and the temperature is increased to preferably 90 to 120 °C and the mixture is stirred for preferably 30 to 45 minutes for degassing and to distil off some of the water. The bleached oil may then be separated from the used bleaching earth by e.g. passing through a filter. Filtration is preferably performed at a temperature of about 60 to 90 °C.

After bleaching the oil may be deodorized. For deodorization superheated steam having a temperature of preferably 240 to 260 °C is passed through the oil to remove free fatty acids and bad tasting or smelling compounds. Deodorization is preferably performed at reduced pressure of less than 5 mbar, preferably 1 to 3 mbar.

After purification the oil preferably has a phosphorous concentration of less than 3 ppm and an iron concentration of less than 0.1 ppm.

The method for purification of crude oils and fats is preferably performed with the acid activated clay material, wherein the activation of the clay material preferably has been performed with phosphoric acid, sulphuric acid or citric acid.

The amount of acid deposited on the clay material is preferably selected within a range of 2 to 5 wt.-%, calculated as water-free acid and based on the weight of the dry clay material.

In a particularly preferred embodiment the crude oil is selected from the group of canola oil, soybean oil, rapeseed oil, palm oil, sunflower oil. According to a particularly preferred embodiment the crude oil is bleached with the above described clay material wherein the clay material preferably has been surface activated with citric acid.

Particularly preferred the crude oil contains phosphorous in an amount of less than 100 ppm.

According to a further preferred embodiment the above described clay material, in particular in its acid activated form, may be used to purify biodiesel after transesterification. Biodiesel may be produced from fats and oil of vegetable or animal origin. In a transesterification process the triglycerides are cleaved by alcoholysis with a low molecular alcohol, in particular methanol, to obtain glycerol and the fatty acid alkyl esters. The transesterification is catalyzed by an alkaline compound e.g. sodium methanolate. Details to the manufacturing of Biodiesel may be found at M. Mittelbach, C. Remschmidt, "Biodiesel The comprehensive Handbook", Graz, 2004; ISBN 3-200-00249-2.

Examples

The following examples are presented in order to more fully explain and illustrate the invention. The examples are not to be construed as limiting the invention.

The physical features used to characterize the adsorbents according to the invention are determined as follows:

Specific surface:

Specific surface was measured by the BET-method (single-point method using nitrogen, according to DIN 66131) with an automatic nitrogen-porosimeter of Micrometrics, type ASAP 2010. The pore volume was determined using the BJH-method (E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Hienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Pore volumes of defined ranges of pore diameter were measured by summing up incremental pore volumina, which were determined from the adsorption isotherm according BJH. The total pore volume refers to pores having a diameter of 2 to 350 nm.

Oil analysis

The colour index of the oils (Lovibond colour index) was measured according to AOCS Cc 13b-45. Chlorophyll A was determined according to AOCS Cc 13d-55.

Moisture content

The amount of water contained in the adsorbents was determined at 105 °C according to DIN/ISO-787/2

Silicate analysis

The clay material was totally disintegrated. After dissolution of the solids the compounds were analysed and quantified by specific methods, e.g. ICP.

a) sample disintegration

A 10 g sample of the clay material is comminuted to obtain a fine powder which is dried in an oven at 105 °C until constant weight. About 1.4 g of the dried sample is deposited in a platinum bowl and the weight is determined with a precision of 0.001 g. Then the sample is mixed with a 4 to 6-fold excess (weight) of a mixture of sodium carbonate and potassium carbonate (1 : 1). The mixture is placed in the platinum bowl into a Simon-Müller-oven and molten for 2 to 3 hours at a temperature of 800 - 850 °C. The platinum bowl is taken out of the oven and cooled to room temperature. The solidified melt is dissolved in distilled water and transferred into a beaker. Then concentrated hydrochloride acid is carefully added. After evolution of gas has ceased the water is evaporated such that a dry residue is obtained. The residue is dissolved in 20 ml of concentrated hydrochloric acid followed by evaporation of the liquid. The process of dissolving in concentrated hydrochloric acid and evapora-

tion of the liquid is repeated once again. The residue is then moistened with 5 to 10 ml of aqueous hydrochloric acid (12 %). About 100 ml of distilled water is added and the mixture is heated. To remove insoluble SiO_2 , the sample is filtered and the residue remaining on the filter paper is thoroughly washed with hot hydrochloric acid (12 %) and distilled water until no chlorine is detected in the filtrate.

b) silicate analysis

The SiO_2 is incinerated together with the filter paper and the residue is weighed.

c) determination of aluminium, iron, calcium and magnesium

The filtrate is transferred into a calibrated flask and distilled water is added until the calibration mark. The amount of aluminium, iron, calcium and magnesium in the solution is determined by FAAS.

d) determination of potassium, sodium and lithium

A 500 mg sample is weighed in a platinum bowl with a precision of 0.1 mg. The sample is moistened with about 1 to 2 ml of distilled water and then four drops of concentrated sulphuric acid are added. About 10 to 20 ml of concentrated hydrofluoric acid is added and the liquid phase evaporated to dryness in a sand bath. This process is repeated three times. Finally H_2SO_4 is added to the dry residue and the mixture is evaporated to dryness on an oven plate. The platinum bowl is calcined and, after cooling to room temperature, 40 ml of distilled water and 5 ml hydrochloric acid (18 %) is added to the residue and the mixture is heated to boiling. The solution is transferred into a calibrated 250 ml flask and water is added up to the calibration

mark. The amount of sodium, potassium and lithium in the solution is determined by EAS.

Loss on ignition

In a calcined and weighed platinum bowl about 0.1 g of a sample are deposited weighed in a precision of 0.1 mg. The platinum bowl is calcined for 2 hours at 1000 °C in an oven. Then the platinum bowl is transferred to an exsiccator and weighed.

Ion Exchange capacity

The clay material to be tested was dried at 150 °C for two hours. Then the dried material was allowed to react under reflux with a large excess of aqueous NH₄Cl solution for 1 hour. After standing at room temperature for 16 hours, the material was filtered. The filter cake was washed, dried, and ground, and the NH₄ content in the clay material was determined by the Kjeldahl method. The amount and kind of the exchanged metal ions was determined by ICP-spectroscopy.

X-ray diffraction

The XRD spectra were measured with a powder diffractometer X'-Pert-MPD(PW 3040) (Phillips), equipped with a Cu-anode.

Determination of the sediment volume:

A graduated 100 ml glass cylinder is filled with 100 ml of distilled water or with an aqueous solution of 1 % sodium carbonate and 2 % trisodium polyphosphate. 2 g of the compound to be analysed is placed on the water surface in portions of about 0.1 to 0,2 g with a spatula. After sinking down of a portion the next portion of the compound is added. After adding 2 g of the compound to be analysed the cylinder is held at room temperature

for one hour. Then the sediment volume (ml/2g) is read from the graduation.

pH-Determination

A 10 wt.-% slurry of the clay material in distilled water is heated to the boiling point and then cooled to room temperature under a nitrogen atmosphere. The pH-value is determined with a calibrated glass-electrode.

Deterioration of bleachability Index (DOBI)

The DOBI is the numeric ratio of the spectrophotometric absorbance at 446 nm to that at 269 nm. Measurements were made by dissolving palm oil in hexane and then determining the absorbance in a spectrophotometer.

Example 1

Characterisation of the clay material

A clay material suitable for the method according to the invention (Tonsil® Supreme 526 FF, Sud-Chemie de Mexico S.A. de C.V.) was analysed towards its physical features. The data are presented in table 1. For comparison is also included a known clay material (Tonsil® 419 FF), Süd-Chemie AG, Moosburg, DE) as disclosed in WO 2006/131136.

Table 1: Analysis of clay materials

clay material	Tonsil® Su- preme 526 FF	Tonsil® 419 FF
specific surface (BET) (m^2/g)	209	213
pore volume (ml/g)	0.593	0.85
cation exchange capacity ($\text{meq}/100$ g)	50	54
sediment volume in water ($\text{ml}/2\text{g}$)	< 8	< 10
silicate analysis (wt.-%)		
SiO_2	72.5	70.9
Fe_2O_3	3.0	2.7
Al_2O_3	9.6	9.6
CaO	2.1	1.4
MgO	2.7	4.3
Na_2O	1.1	0.36
K_2O	1.1	1.3
TiO_2	0.38	0.20
ignition loss (2h, 1000°C)	6.9	7.7
Total	99.38	98.46

Further, both clay materials characterized in table 1 have been analysed as to their pore volume and the percentage of the pore volume formed by pores of a defined diameter. The results are summarized in tables 2a - 2c.

Table 2a: relative amount of the total pore volume formed by pores of a defined diameter (%)

diameter (Å)	0 - 75	0 - 140	0 - 250	0 - 800	> 800
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	33.9	57.0	87.9	12.0
Tonsil® 419 FF	13.3	19.3	34.1	78.0	22.0

Table 2b: relative amount of the total pore volume formed by pores of a defined diameter (%)

diameter (Å)	0 - 75	75 - 140	140 - 250	250 - 800	> 800
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	16.8	23.1	30.9	12.1
Tonsil® 419 FF	10.3	9.0	14.8	43.9	22.0

Table 2c: relative amount of the total pore volume formed by pores of a defined diameter (%)

diameter (Å)	0 -75	75 - 800	>75	>140	>250
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	70.8	82.9	66.1	43.0
Tonsil® 419 FF	10.3	67.7	89.7	80.7	65.9

Preparation of activated clay materials

a) surface activated bleaching earth (Tonsil® Supreme 1204 FF)

100 g Tonsil® Supreme 526 FF, dried to 10 % H₂O were mixed with 125 g water and then activated by adding 4 wt.-% H₂SO₄ (3.75 g H₂SO₄, 96 %) and kneading the mixture in a beaker. The mixture was dried at 110°C to a moisture content of 14.6 % and then

ground to a fine powder (dry residue on a sieve of mesh size 63 μm : 23.9 %; mean particle size: 35.3 μm).

b) high performance bleaching earth (Tonsil[®] Supreme 1206 FF)

The clay material characterized in table 1 was extracted with 20 % aqueous sulphuric acid.

100 g Tonsil Supreme 526 FF at 20% solids content aqueous slurry is activated and extracted by adding 20% concentrated sulphuric acid (20.8 g H_2SO_4 , 96%) and cooked at boiling point for 8 hours under gentle agitation to avoid sedimentation and at atmospheric pressure.

The activated clay material was washed with water until 0.5% residual acidity and then dried at 110 °C to a moisture content of 15.1 wt.-%. It was obtained a fine powder of a dry residue on a sieve of mesh size 63 μm of 23.4 % and a mean particle size of 29.6 μm

The physical data of the clay materials are summarized in table 3.

Table 3: physical data of clay materials

Sample	Tonsil® Su- preme 526 FF	Tonsil® Su- preme 1204 FF	Tonsil® Su- preme 1206 FF
surface area m ² /g			
Single point BET	209	197	222
Multi point BET	213	200	224
BJH Adsorption Cumula- tive Surface area	227	218	242
Pore volume data (ml/g)			
Total pore volume	0.593	0.603	0.615
BJH Adsorption cumula- tive Pore Volume	0.573	0.602	0.610
Pore size data (Å)			
Adsorption Average pore diameter (4V/A by BET)	110	120	109
BJH Adsorption Pore Av- erage Diameter (4V/A)	101	110	101
Moisture content, wt.-%	13.9	14.6	15.1
Acidity (H ₂ SO ₄), %	--	0.443	0.561
Particle size; > 63 µm	30.8	23.9	23.4
Mean particle size (µm)	40.6	35.3	29.6
Bulk density, g/l	482	477	436
SiO ₂	72.5	72.8	73.2
Fe ₂ O ₃	3.0	2.8	2.7
Al ₂ O ₃	9.6	9.4	9.1
CaO	2.1	1.9	2.0
MgO	2.7	2.6	2.9
Na ₂ O	1.1	1.3	1.1
K ₂ O	1.1	1.3	1.0
TiO ₂	0.38	--	--
ignition loss (2h, 1000 °C)	6.9	7.1	7.2

Table 4: Pore volume distribution of clay minerals

BJH Adsorption pore size dis- tribution	Tonsil [®] Supreme 526 FF		Tonsil [®] Supreme 1204 FF		Tonsil [®] Su- preme 1206 FF	
	pore volume ml/g	%	pore vol- ume ml/g	%	pore volume ml/g	%
10-20 Å	0.0127	2.2	0.0140	2.3	0.0199	3.3
20-30 Å	0.0226	3.8	0.0201	3.3	0.0213	3.5
30-40 Å	0.0201	3.4	0.0195	3.2	0.0195	3.2
40-50 Å	0.0142	2.4	0.0151	2.5	0.0142	2.3
50-60 Å	0.0194	3.3	0.0187	3.1	0.0187	3.1
60-70 Å	0.0201	3.4	0.0187	3.1	0.0195	3.2
70-80 Å	0.0109	1.8	0.0103	1.7	0.0102	1.7
80-90 Å	0.0125	2.1	0.0266	4.4	0.0248	4.1
90-100 Å	0.0184	3.1	0.0000	0.0	0.0000	0.0
100-200 Å	0.1770	30.0	0.1620	26.9	0.1730	28.3
200-300 Å	0.0513	8.7	0.0525	8.7	0.0607	9.9
300-400 Å	0.0638	10.8	0.0571	9.5	0.0679	11.1
400-500 Å	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0
500-600 Å	0.0743	12.6	0.0000	0.0	0.0000	0.0
600-700 Å	0.0000	0.0	0.0778	12.9	0.0861	14.1
1000-2000 Å	0.0721	12.2	0.0000	0.0	0.0750	12.3
2000-3000 Å	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0
3000-4000 Å	0.0000	0.0	0.1100	18.3	0.0000	0.0

As reference examples for testing were used the following bleaching earths available from Süd-Chemie de Mexico, S.A. de C.V., Puebla, MX:

Table 5: features of commercially available bleaching earth

Product	Tonsil® 522 FF	Tonsil® Actisil® 220 FF	Tonsil® Supreme 126 FF	Tonsil® Supreme 1202 FF
Type	NABE	SMBE	HPBE	HPBE
Activation method	--	dry	wet	wet
Amount of acid	--	4 %	20 %	20 %
Activation time	--	--	8	12
Surface area m ² /g	200	143	263	377
Pore volume ml/g	0.377	0.268	0.470	0.526
Moisture content, %	11.0	10.8	14.0	16.4
Acidity (H ₂ SO ₄), %	--	0.521	0.390	0.386
Particles > 63 µm (%)	28.0	24.6	22.5	23.3
Mean particle size (µm)	53.2	44.6	25.0	30.4
Bulk density, g/l	566	564	520	548

Example 2: Oil bleaching

The degummed and deacidified oil was bleached for 30 minutes at a temperature of 105 °C and a pressure of 20 mbar. The amount of added bleaching earth is given in table 4. After the bleaching the bleaching earth was filtered off and the colour index of the oil was measured in a 5¼" cuvette according to the Lovibond method. Part of the bleached oil was further treated with superheated water vapour (250 °C, 120 min., 3 mbar) for deodorization. The deodorized oil was analysed according to the Lovibond method. The oil purification was tested with soybean oil and canola oil. The results are summarized in tables 4 and 5.

Table 6: Bleaching and deodorization of soybean oil

		Bleaching			Deodorization		
		Lovibond PFX990			Lovibond PFX990		
		Colour cell: 5¼"		Chloro- phyll ppm	Colour cell: 5¼"		Chloro- phyll ppm
Tonsil® clay	Amount wt.-%	R	Y	"A"	R	Y	"A"
--	--	9.3	70	1.46	--	--	--
1204	0.2	8.8	70	0.35	--	--	--
1206	0.2	7.4	70	0.26	--	--	--
1202	0.2	7.9	70	0.33	--	--	--
126	0.2	8.2	70	0.35	--	--	--
220	0.2	9.1	70	0.57	--	--	--
1204	0.4	6.3	70	0.15	--	--	--
1206	0.4	4.3	70	0.12	--	--	--
1202	0.4	4.8	70	0.14	--	--	--
126	0.4	5.2	70	0.15	--	--	--
220	0.4	7.0	70	0.27	--	--	--
1204	0.6	4.3	70	0.09	1.1	10.0	0.00
1206	0.6	3.1	70	0.07	1.2	10.0	0.00
1202	0.6	3.6	70	0.08	1.1	10.0	0.00
126	0.6	4.0	70	0.09	1.2	11.0	0.00
220	0.6	5.2	70	0.17	1.5	11.0	0.05

Table 7: Bleaching and deodorization of canola oil

		Bleaching			Deodorization		
		Lovibond PFX990			Lovibond PFX990		
		Colour cell: 5¼"		Chloro- phyll ppm	Colour cell: 5¼"		Chloro- phyll ppm
Tonsil® clay	amount (%)	R	Y	"A"	R	Y	"A"
--	--	5.2	70	16.60	--	--	--
1204	1.2	4.6	70	0.28	--	--	--
1206	1.2	4.8	70	0.22	--	--	--
1202	1.2	4.2	70	0.25	--	--	--
126	1.2	4.7	70	0.39	--	--	--
220	1.2	6.0	70	0.97	--	--	--
1204	1.4	4.4	70	0.18	--	--	--
1206	1.4	4.6	70	0.11	--	--	--
1202	1.4	4.0	70	0.14	--	--	--
126	1.4	4.5	70	0.25	--	--	--
220	1.4	5.2	70	0.76	--	--	--
1204	1.6	4.1	70	0.12	1.6	15.0	0.07
1206	1.6	4.3	70	0.06	1.8	15.0	0.03
1202	1.6	3.8	70	0.08	1.3	12.1	0.04
126	1.6	4.2	70	0.16	1.5	15.0	0.10
220	1.6	4.6	70	0.56	2.1	21.9	0.39

Example 3: Determination of total efficiency of bleaching earth

Bleaching activity

For degumming to crude palm oil (DOBI = 2.79 or 1.7) was added 0.05 wt.-% of an aqueous citric acid solution (20 %) and the mixture is heated to 80 °C with stirring for 30 minutes at normal pressure. After separation of the aqueous phase the respective bleaching earth in an amount as given in tables 9 and 10

was added to the degummed palm oil and the mixture was stirred for 30 minutes at 110 °C at reduced pressure (80 mbar). The oil was filtered through a paper filter. The filtered palm oil then was deodorized by introducing superheated steam (entrance temperature: 260 °C) for 120 minutes at reduced pressure (3 mbar).

The red colour of the deodorized palm oil was measured in a 5¼"-cell by means of a colorimeter "Lovibond Tintometer Colourscan PFX 960" obtained from "the Tintometer Limited, UK" and according to AOCS Cc 13j-97. The oil is treated with filter aid (diatomaceous earth) and filtered through a folded filter paper and its red colour is determined in Lovibond scale at 45 - 50 °C.

A red colour of the best performing bleaching earth is considered 100 % efficiency. The efficiency of the samples analyzed with regard to the red colour was calculated according the following equation:

$$\text{Bleaching efficiency (\%)} = ((\text{red colour of most efficient B.E.}) / (\text{red colour index of sample})) * 100$$

Heavy metals content of deodorized samples is determined by means of a Spectrophotometer ICP plasma model Optima 3100 XL from Perkin Elmer, USA. In an ICP instrument and according to the manufacturer's instructions, the oil is injected into a high-temperature argon plasma, where the atoms are vaporized, excited and subsequently emit light that can be measured.

Oil Stability Index of the final deodorized oil is determined according to AOCS Cd 12b-92 method by means of an "Oxidative stability instrument" from Omnion Inc. licensed by Archer Daniels Midland Co. (ADM). Oils and fats have a resistant to oxidation which depends on the degree of saturation, natural or added antioxidants, pro-oxidants content or prior abuse. Oxidation is slow until this resistance is overcome, at which point

49

of oxidation accelerates and become very rapid. The length of time before this rapid acceleration of oxidation is the measure of the resistance to oxidation and is commonly referred to as the "Induction period". In this method for determining the induction period, a stream of purified air is passed through the oil sample in a sealed and heated reaction vessel. This treatment results in oxidation of the oil molecules in the sample, with peroxides initially being formed as the primary oxidation products. After some time the fatty acids are completely destroyed; the secondary oxidation products formed include low-molecular organic acids in addition to other volatile organic compounds. These are transported in the stream of air to a second vessel containing distilled water. The conductivity of the vessel is recorded continuously. The organic acids can be detected by the increase in conductivity. The time that elapses until these secondary reaction products appear is known as the induction time, induction period or Oil stability Index (OSI).

Filtration rate efficiency

The filtration rate was determined by the following procedure:

100 g of once bleached soybean oil is added with 10 g bleaching clay sample and gently agitated at 250 rpm in a thermal block with magnetic stir bars at 120 °C and during 20 minutes. The oil - clay suspension is then immediately passed through suction filter GV 100 using a standard round filter paper DN 100 mm, type 595 both from Schleicher & Schuell and a 2000 ml filter flask Erlenmeyer-form under less than 50 mbar of vacuum. Filtration time is measured by using of a stop-watch and is referred as the time since the first drop of oil is dropping down to the bottom of the filter flask until the filter cake is entirely through and has a "dry appearance".

A bleaching earth having a filtration rate of 45 seconds in the standard test was considered 100 % efficient.

The filtration rate efficiency of the samples analyzed was calculated according to the following equation:

$$\text{Filtration rate efficiency (\%)} = ((\text{Filtration rate of sample}) / 45) * 100$$

Oil retention efficiency

Following the filtration rate method, the oil retention is determined by sucking through 5 more minutes under same vacuum pressure. Subsequently, the vacuum is switched off and the filter cake together with the filter paper is taken off the suction filter. The oil-containing filter cake is separated quantitatively from the oil-moistened filter paper and its weight is determined. The oil retention (%) is then calculated by subtracting the bleaching clay amount to the oil-containing filter cake divided into the same weight of oil-containing filter and finally multiplied by 100.

An oil retention of 35 % as obtained in the standard test was considered 100 % efficiency. The oil retention efficiency of the samples analyzed was calculated according to the following equation:

$$\text{Oil retention efficiency (\%)} = ((\text{Oil retention of sample (\%)}) / 35 \%) * 100$$

Total efficiency

The total efficiency was calculated according to the following equation:

Total efficiency (%) = (bleaching activity (%)) * 0.6 + (filtration rate efficiency (%)) * 0.2 + (oil retention efficiency (%)) * 0.2.

Several bleaching earths available on the market as well as the bleaching earth according to the invention were analyzed towards their physical properties as well as to their oil retention and filtration rate. The results are summarized in table 8.

Table 8: physical analysis of bleaching earths

Product	Moisture content (%)	Free acidity (H ₂ SO ₄) (%)	Residue on 230 mesh	Filtration rate (s)	Oil retention (%)	Specific surface m ² /g	Pore volume (ml/g)	Bulk density (g/l)	Mean particle size (µm)
B-80 CG*	14.6	--	8.0	32	46,7	157	0.408	435	36.54
B-80*	14.7	--	2.8	60	43.5	146	0.488	444	28.15
Performance 4000*	11.9	0.442	6.5	53	45.3	137	0.430	427	33.67
Tonsil® 419 FF	9.1	--	31.4	65	51.2	184	0.800	334	38.97
Tonsil® 522 FF	11.0	--	28.0	44	31.6	200	0.377	566	53.15
Tonsil® Supreme 526 FF	14.0	--	33.0	34	43.8	231	0.700	464	46.90

*: product of Oil-Dri Corp. USA.

Further, the bleaching earths characterized in table 8 were used for bleaching two palm oil samples having a DOBI of 2.79 and 1.7, respectively, according to the procedure described above. The results are summarized in tables 9 and 10.

Table 9: Bleaching and deodorization of a palm oil (DOBI = 2.79)

	Bleaching				Deodorization							
	Dosage (%)	Lovibond PFX 990			Manual Lovibond Color cell 5 ¹ / ₄ "	Stability (h)	Heavy metals ICP					
		Color cell 1"		Chlorophyll ppm			Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm	
		R	A	"A"								
Crude oil	--	30.0	70.0	0.10	--	--	--	0.52	9.42	7.57	2.01	2.34
P-4000	0.4	28.0	70.0	0.00	2.5	28.4	15.0	<0.05	<0.4	0.14	<0.06	0.22
B-80 CG	0.4	28.0	70.0	0.00	2.4	29.0	13.3	<0.05	<0.4	0.77	0.10	0.31
B-80	0.4	28.0	70.0	0.00	2.2	27.0	14.0	<0.05	<0.4	0.16	<0.06	0.23
Tonsil 522FF	0.4	29.0	70.0	0.00	2.3	27.0	14.0	<0.05	<0.4	0.65	0.09	0.28
Tonsil® Su- preme 526 FF	0.4	27.0	70.0	0.00	1.8	24.0	16.0	<0.05	<0.4	0.14	<0.06	0.20
Tonsil 419 FF	0.4	29.0	70.0	0.00	1.7	24.0	16.2	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	0.16
P-4000	0.8	27.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1
B-80 GC	0.8	28.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1
Tonsil 522 FF	0.8	28.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.01
Tonsil® Supreme 526 FF	0.8	27.0	70.0	0.00	1.5	22.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1
Tonsil 419 FF	0.8	29.0	70.0	0.00	1.6	22.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1

Table 10: Bleaching and deodorization of a palm oil (DOBI = 1.7)

	Bleaching				Deodorization									
	Dosage (%)	Lovibond PFX 990			Manual Lovibond Color cell 5¼"	Stability (h)	Heavy metals ICP							
		Color cell: 1"	Chlorophyll ppm	R			Y	Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm		
		R	Y			OSI 120°C								
Crude oil	--	24.0	70.0			--	--	--	0.22	19.1	27.0	11.2	5.9	
P-4000	0.8	19.5	70.0				6.4	70.0	<0.05	1.95	3.37	1.18	0.97	
B-80-CG	0.8	16.1	70.0				6.4	70.0	<0.05	4.26	6.01	1.63	1.19	
B-80	0.8	16.1	70.0				6.0	70.0	<0.05	1.55	2.88	0.83	0.86	
Tonsil 522 FF	0.8	20.0	70.0				6.7	70.0	<0.05	2.75	3.53	1.33	1.02	
Tonsil® Supreme 526 FF	0.8	18.4	70.0				4.8	70.0	<0.05	0.50	1.83	0.69	0.63	
Tonsil 419 FF	0.8	18.0	70.0				4.4	70.0	<0.05	<0.4	1.56	0.41	0.44	

The efficiencies calculated from the values provided in tables 8 to 10 are summarized in table 11.

- 40 -

Table 11: Efficiency of bleaching earth in the purification of crude palm oil (%)

product	Dobi	Dosage (%)	Bleaching efficiency	Relative bleaching efficiency	Filtration efficiency	Relative filtration efficiency	Oil retention efficiency	Relative oil retention efficiency	Total efficiency
P-4000	2.79	0.4	83	50	85	17	77	16	82
B-80-CG	2.79	0.4	75	45	141	28	75	15	88
B-80	2.79	0.4	84	51	75	15	80	16	82
Tonsil 522 FF	2.79	0.4	78	47	102	21	111	22	90
Tonsil® Su-preme 526 FF	2.79	0.4	96	58	132	27	80	16	100
Tonsil 419 FF	2.79	0.4	100	60	69	14	68	14	88
P-4000	1.7	0.8	68	41	85	17	77	16	73
B-80-CG	1.7	0.8	61	36	141	28	75	15	80
B-80	1.7	0.8	71	42	75	15	80	16	73
Tonsil 522 FF	1.7	0.8	65	39	102	21	111	22	81
Tonsil® Su-preme 526 FF	1.7	0.8	90	54	132	27	80	16	96
Tonsil 419 FF	1.7	0.8	100	60	69	14	68	14	88

15

In an overall evaluation of the efficiencies Tonsil® Supreme 526 FF, the bleaching earth according to the invention, has a lower bleaching efficiency but a higher filtration efficiency and oil retention efficiency when compared to Tonsil 419 FF. In total efficiency Tonsil® Supreme 526 FF therefore has a better performance than Tonsil 419 FF.

Example 4 Purification of Biodiesel

Manufacturing of Biodiesel from soybean / palm oil:

Transesterification is by far the most common method to produce Biodiesel out of refined, bleached and deodorized (RBD) soybean or palm oil. During the transesterification reaction, the vegetable oil is reacted in the presence of a catalyst (usually a base) with an alcohol (usually methanol) to obtain the corresponding methyl esters of the fatty acids mixture found in the correspondent oil and glycerol.

The purification of Biodiesel was performed by using a known adsorbent (Magnesol®, The Dallas Group of America, Inc. USA) and of an adsorbent according to the invention (Biosil™, Süd-Chemie de Mexico, S.A. de C.V., Puebla, MX). The properties of Biosil™ are summarized in table 12

Table 12: physical properties of Biosil™

specific surface (BET) (m ² /g)	218
pore volume (ml/g)	0.530
Pore volume distribution (%)	
0 - 75 Å	16,7
75 - 140 Å	17,4
140 - 250 Å	24,0
250 - 800 Å	32,1
> 800 Å	9,8
cation exchange capacity (meq/100 g)	45
sediment volume in water (ml/2g)	< 8
silicate analysis (wt.-%)	12.1
SiO ₂	73.5
Fe ₂ O ₃	3.1
Al ₂ O ₃	9.0
CaO	1,9
MgO	2.4
Na ₂ O	1.0
K ₂ O	1.1
TiO ₂	0.30
ignition loss (2h, 1000 °C)	7,25
Total	99.55

Purification tests:

20 % methanol and 0.25 % NaOH (oil weight basis) is added to the RBD soybean or palm oil. The mixture was agitated for 60 min at 400 rpm at 50 °C in a water bath and then allowed to sedimentation during 8 hours before separation from glycerol by decantation. The resulting Biodiesel (without further washing with water) was neutralized with concentrated sulphuric acid (96%) and treated with 1% (biodiesel weight basis) clay adsorbent

(Biosil™, Süd-Chemie de Mexico, S.A. de C.V., Puebla, MX) or with Magnesol® (synthetic magnesium silicate from the Dallas Group of America, Inc., USA) at ambient conditions during 20 min. at 250 rpm and finally filtered through an appropriate filter paper to separate the adsorbent from the purified Biodiesel. The obtained Biodiesel was analyzed for its Karl-Fischer moisture (%) according to AOCS Ca 2e-84(97) method, acid value mg KOH/g according to AOCS Cd 3a-63 method, oxidative stability index (OSI) according to the AOCS Cd 12b-92 method and the heavy metals content (ICP), described before.

The results of a purifications made with Biosil™ and with Magnesol® are summarized in table 13 (soybean biodiesel) and 14 (palm oil biodiesel).

Table 13: Purification of biodiesel obtained from soybean oil

	Dose (%)	Lovibond PFX950	A.O.C.S. methods					Heavy metals ICP						
		Lovibond scale	Color: 5 ¹ / ₄ "	R	A	Ca 2e-84 (97) Karl-Fischer moisture (%)	Cd 3a-63 acid value mg KOH/g	Cd 12b-92 Stability, hrs		Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm
								OSI 110 °C	AOM 97.8°C					
RBD soybean oil	--	0.5	3.6			0.14	0.05	20.5	49.18	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1
Soybean bio-diesel before neutralization an purification	--	1.9	14.0			0.13	0.15	--	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	0.35
Treatment with Biosil without neutralization (pH = 11.2)	1.0	2.1	15.0			0.11	0.20	3.55	8.12	<0.05	<0.4	23.33	<0.06	10.16
Biodiesel at pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (until pH = 6.55) + Magne-sol [®]	1.0	1.6	13.0			0.13	0.51	4.55	10.54	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	0.48
Biodiesel at pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (until pH = 6.55) + Biosil	1.0	1.6	13.0			0.13	0.48	4.90	11.39	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	0.27

Table 14: Purification of biodiesel obtained from palm oil

	Dose (%)	Lovibond PFX950		A.O.C.S. methods					Heavy metals ICP						
		Lovibond scale	Color: 5¼"	Ca 2e-84 (97)	Cd 3a-63 acid value mg KOH/g	Cd 12b-92 Stability, hrs		Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm			
						Karl-Fischer moisture (%)	OSI 110 °C						AOM 97.8°C		
R	A														
RBD palm oil	--	2.8	51	0.03	0.06	22.0	52.82	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1			
Palm biodiesel before neutralization an purification	--	2.9	50.0	0.13	0.10	--	--	<0.05	1.3	<0.06	<0.06	0.28			
Treatment with Biosil without neutralization (pH = 11.0)	1.0	2.0	31.0	0.10	0.20	7.80	18.42	<0.05	1.27	1.3	<0.06	6.38			
Biodiesel at pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (until pH = 7.73) + Magnesol®	1.0	1.9	28.0	0.09	0.50	11.95	28.47	<0.05	0.56	<0.06	<0.06	0.67			
Biodiesel at pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (until pH = 7.73) + Biosil	1.0	1.9	28.0	0.10	0.51	14.00	33.44	<0.05	0.47	<0.06	<0.06	0.36			

REIVINDICACIONES INGLÉS

Claims

1. Method for producing an adsorbent, in particular a bleaching earth, wherein a clay material having:
 - a surface area of 180 to 300 m²/g;
 - a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
 - wherein at least 60 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å and at least 15 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å; and
 - said clay material having an amorphous structure according to XRD data;

is activated by an activation procedure.
2. Method according to claim 1, wherein at least 20 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore diameter of less than 140 Å.
3. Method according to claim 1 or 2, wherein at least 10 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore diameter of 75 to 140 Å.
4. Method according to one of the preceding claims, wherein less than 40 % of the total pore volume of the clay material is formed by pores having a pore diameter of 250 to 800 Å.

5. Method according to one of the preceding claims, wherein at least 12 % of the total pore volume of the clay material is provided by pores having a pore volume of less than 75 Å.
6. Method according to one of the preceding claims, wherein less than 80 % of the total pore volume of the clay material is formed by pores having a pore diameter of more than 140 Å.
7. Method according to one of the preceding claims, wherein less than 60 % of the total pore volume is formed by pores having a pore diameter of at least 250 Å.
8. Method according to one of the preceding claims, wherein the clay material contains aluminium, calculated as Al_2O_3 , in an amount of less than 10 wt.-%.
9. Method according to one of the preceding claims, wherein the clay is activated by contacting the clay material with an acid.
10. Method according to claim 9, wherein the acid is deposited on the clay in an amount of 2 to 5 wt.-%, calculated as water-free acid and based on the weight of the dry clay material.
11. Method according to claim 9, wherein the clay material is leached with the acid.
12. Method according to claim 11, wherein the amount of acid is selected within a range of 15 to 40 wt.-%, calculated as water-free acid and based on the weight of the dry clay material.

13. Method according to one of claims 11 or 12, wherein the clay material is separated from the acid after extraction, washed, dried and optionally ground.
14. Method according to one of claims 9 to 13, wherein the acid is selected from the group of phosphoric acid, sulphuric acid and citric acid.
15. Clay material having an amorphous structure according to XRD data and having:
 - a surface area of 180 to 300 m²/g;
 - a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
 - wherein at least 60 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å and at least 15 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å.
16. Clay material according to claim 15, wherein the clay material is acid activated and a 10 wt.-% slurry of the clay material in distilled water has a pH of < 6.
17. Method for bleaching fats and/or oils, wherein
 - a crude oil derived from animal or plant material is provided;
 - the crude oil is treated with a bleaching material comprising a clay material having:
 - a surface area of 180 to 300 m²/g;

- a total pore volume of 0.5 to 0.7 ml/l;
 - wherein at least 60 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of at least 140 Å, at least 40 % of the total pore volume is provided by pores having a pore diameter of less than 250 Å and at least 15 % of the total pore volume are provided by pores having a pore diameter of 140 to 250 Å and less than 20 % of the total pore volume is formed by pores having a diameter of > 800 Å; and
 - said clay material having an amorphous structure according to XRD data; and
- the bleached oil is separated from the used bleaching material.
18. Method according to claim 17, wherein the clay material is an acid activated clay material.
19. Method according to claim 18, wherein the acid is selected from the group of phosphoric acid, sulphuric acid and citric acid.
20. Method according to one of claims 18 or 19, wherein the amount of acid deposited on the clay material is selected within a range of 2 to 5 wt.-%, calculated as water-free acid and based on the weight of the dry clay material.
21. Method according to one of claims 17 to 20, wherein the crude oil is selected from the group of canola oil, soybean oil, rapeseed oil, palm oil, sunflower oil.
22. Method according to one of claims 17 to 21, wherein the oil contains phosphorous in an amount of less than 100 ppm.

23. Method according to one of claim 17 to 20, wherein the crude oil is transesterified with methanol before treatment with the clay material.

RESUMEN ESPAÑOL

RESUMEN

La invención se refiere a un método para producir un adsorbente, en particular, una tierra de blanqueamiento en donde un material de arcilla que tiene: un área superficial de 180 a 300 m²/g; un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/g; en donde por lo menos el 60% del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos de 140 Å, por lo menos 40 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, por lo menos 15 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å; y dicho material de arcilla tiene una estructura amorfa de acuerdo a datos XRD; es activada mediante un procedimiento de activación.

Adicionalmente, la invención se refiere a un adsorbente tal como se obtiene por el método y un método para la purificación de aceites, grasas y biocombustibles.

DESCRIPCIÓN ESPAÑOL

ADSORBENTE AMORFO, MÉTODO PARA SU OBTENCIÓN Y SU USO EN EL BLANQUEAMIENTO DE GRASAS Y/O ACEITES

La invención se relaciona con un método para producir un adsorbente, en particular, una tierra de blanqueamiento, un adsorbente obtenido por dicho método y un método para blanquear grasas y/o aceites.

En la producción industrial de aceites y grasas comestibles y no comestibles, las así denominadas tierras de blanqueamiento son usadas para eliminar los pigmentos colorantes así como los pigmentos incoloros de los aceites y grasas crudos. Mediante este proceso de purificación por adsorción, el sabor, color, y también la estabilidad de los aceites y grasas pueden ser mejorados substancialmente. Para la purificación, se pueden usar diferentes tipos de tierras de blanqueamiento. Un primer grupo se forma por las así llamadas tierras de blanqueamiento de alto desempeño (HPBE, por siglas de High Performance Bleaching Hearts). Las HPBE se producen mediante lixiviación de arcillas de bentonita con ácidos minerales fuertes, a una temperatura de aproximadamente la temperatura de ebullición del ácido. Para obtener tierras de blanqueamiento de alto desempeño, se usan típicamente alrededor de 60 a 90% en peso de ácido concentrado basado en el material de arcilla de partida seco. Durante la lixiviación, los iones de aluminio junto con otros iones metálicos son removidos de la estructura de arcillas y son disueltos en el ácido. Después de la lixiviación, las sales formadas durante la activación y el ácido, deben ser separados de la arcilla producida, por filtración, y el ácido residual debe ser removido de la arcilla mediante lavado suficiente con agua. Si se dejan altos niveles de ácido residual en la arcilla, se deteriora la calidad del aceite blanqueado. Altos niveles de ácido residual generan ácidos graso libres indeseables de los triglicéridos de ácidos grasos en el aceite. Durante la lixiviación de la arcilla con ácido, se produce un líquido de desperdicio que contiene sales de los iones lixiviados de la arcilla así como un ácido residual. Tal líquido de desperdicio debe ser neutralizado para deposición o puede ser usado en un proceso adicional, es decir, en el tratamiento de agua negra.

La publicación WO 2004/105936 describe un método para re-procesar una suspensión ácida tal como se obtiene en la fabricación de HPBE. La suspensión es mezclada con una solución alcalina

de silicato de manera que el pH de la mezcla se ajuste a más de 4. El precipitado formado se separa de la fase líquida, opcionalmente es lavado, secado y molido. El precipitado comprende aproximadamente 79.5% en peso de SiO_2 y aproximadamente 6.1 % en peso de Al_2O_3 . Tiene un volumen de poro de 0.685 ml/g y un área superficial de aproximadamente $370\text{m}^2/\text{g}$.

Un grupo adicional de tierras de blanqueamiento son las arcillas que ocurren naturalmente, que básicamente necesitan solo el secado para activación. Tales tierras de blanqueamiento naturalmente activas (NABE, por sus siglas en inglés Naturally Active Bleaching earths) son usadas desde hace varios cientos de años. Pueden ser producidas a costo relativamente bajo pero tienen la desventaja de que tienen una comparativamente baja actividad de blanqueamiento. Por lo tanto, en comparación con las HPBE, tienen que usarse grandes cantidades de tierra de blanqueamiento y, por lo tanto tienen que ser toleradas pérdidas más altas de aceite remanente en las tierras de blanqueamiento. Las arcillas que ocurren naturalmente que tienen actividad de blanqueamiento son ricas en minerales de atapulgita o sepiolita, los cuales son también clasificados como arcillas paligorskita.

Un tercer grupo de tierras de blanqueamiento son las así llamadas tierras de blanqueamiento de superficie modificada (SMBE por sus siglas en inglés Surface Modified Bleaching Earths) que son obtenidas por deposición de una pequeña cantidad de ácido sobre una tierra de blanqueamiento que ocurre naturalmente. La activación de la arcilla puede ser llevada a cabo rociando una solución de un ácido sobre la arcilla, seguida por un secado, o mediante molienda de la arcilla junto con ácido sólido, tal como ácido cítrico. Por deposición del ácido sobre la arcilla, se obtiene una "activación in-situ". No se requiere el lavado con agua de la arcilla después de la activación y, por lo tanto, la SMBE puede ser producida a costos razonables. La actividad de blanqueamiento de SMBE es mayor que la de NABE pero usualmente no alcanza la actividad de la HPBE. La SMBE se produce a partir de arcillas que contienen atapulgita u hormita. Estas arcillas tienen una alta área superficial específica de alrededor de 100 a $180\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro total de aproximadamente 0.2 a 0.35 ml/g. Durante la activación con ácido, sin embargo, las sales formadas en la superficie de la arcilla así como el ácido residual permanecen en el producto de arcilla y pueden ser depositados en los poros de la arcilla de manera que el volumen del poro y el área superficial son reducidos en comparación con la arcilla de partida.

La Patente de los Estados Unidos No. 5,008,226, describe un proceso para fabricar tierra de blanqueamiento activada con ácido, a partir de ciertas mezclas de bentonita de calcio y arcilla de atapulgita que ocurren naturalmente. El proceso involucra tratar la arcilla con bajos niveles de ácido de activación que son mezclados con la arcilla secada y molida, o secada por atomización a partir de lechadas que contienen la mezcla de arcilla-ácido. La arcilla tiene un volumen de poro de aproximadamente 0.25 a 0.50 ml/g y un área superficial específica de de 100 a 150 m²/g. El mineral usado como arcilla de partida comprende 71 a 75 % en peso de SiO₂ y 11 a 16 % en peso de Al₂O₃. El mineral de atapulgita/bentonita es tratado a una temperatura de aproximadamente 25 a 100°C con aproximadamente 1 a 10 % en peso de ácido. El producto activado con ácido puede ser usado inmediatamente después de secarse sin necesidad de una etapa intermedia de lavado.

La Patente de los Estados Unidos No. 5,869,415 describe un proceso para la activación de silicatos estratificados que tienen una capacidad de intercambio iónico (IEC por sus siglas en ingles de Ion Exchange Capacity) de al menos 25 meq/100 g mediante su tratamiento con un ácido. El silicato estratificado es activado con aproximadamente 1 a 10 % en peso (basado en el silicato estratificado seco) de un ácido a temperatura de no más de 80°C. El silicato estratificado activado se calcina a temperaturas de aproximadamente 200 a 400°C y pulverizado, si se desea. Los silicatos estratificados tienen un área superficial específica de aproximadamente 130 a 170 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0.27 a 0.35 ml/g y una capacidad de intercambio iónico de 38 a 68 meq/100g.

La publicación WO 99/02256 describe un método para la fabricación de arcilla de blanqueamiento en donde una arcilla que tiene un nivel de humedad de no más de aproximadamente 45 % en peso es tratada con una solución ácida acuosa para proporcionar una arcilla acidificada que tiene un contenido de ácido en el rango de aproximadamente 1 a 5 % en peso, basado en el peso seco de la arcilla. La arcilla es molida a un tamaño de partícula medio en el rango de aproximadamente 25 a 45 µm y luego secada a un nivel de humedad de no más de aproximadamente 13 % en peso. Como materia prima se uso una arcilla de palygorskita-smectita.

Hasta ahora se han usado silicatos estratificados, en particular las smectitas y poligorskitas como materia prima para la fabricación de tierras de blanqueamiento activadas con ácido. Estas arcillas tienen un área superficial específica de aproximadamente 100 a 180 m²/g, un volumen de poro de 0.25 a 0.50 ml/g y una capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 40 a 70 meq/100 g. Recientemente se han descrito materiales de arcilla apropiados para blanqueamiento de aceites y grasas que tienen una estructura amorfa y por lo tanto no pueden ser designados como arcilla smectita o paligorskita. Tales materiales tienen una alta área superficial y un alto volumen de poro y son ricas en SiO₂. Estos materiales parecidos a la arcilla pueden ser encontrados en la naturaleza. Estas son completamente diferentes en su estructura cuando se comparan con las arcillas hasta ahora usadas como tierras de blanqueamiento o para la fabricación de tierra de blanqueamiento activada con ácido.

La publicación WO 2006/131136 describe un adsorbente que contiene un material de arcilla que tiene un área superficial específica de más de 200 m²/g, una capacidad de intercambio iónico de más de 40 meq/100 g y un volumen de poro determinado por porosimetría por nitrógeno de más de 0.5 ml/g, en donde por lo menos el 40% del volumen de poro está proporcionado por poros, que tienen un diámetro de poro de por lo menos 14 nm y cuando mucho 25% del volumen de poro está proporcionado por poros que tienen un volumen de poro de menos de 7.5 nm. El material de arcilla es amorfo de acuerdo a sus datos de XRD y comprende una gran cantidad de SiO₂ de manera tal que parece que el material de arcilla comprende una red formada de SiO₂ amorfo en el cual se disponen pequeñas plaquetas de arcilla. La tierra de blanqueamiento es particularmente apropiada para el blanqueamiento de aceite que contiene baja cantidad de fosfolípidos, tales como el aceite de palma.

Esta nueva clase de tierras de blanqueamiento proporcionan la ventaja de tener una elevada actividad de blanqueamiento la cual puede ser mejorada por tratamiento superficial con ácido, tal como por rociadura de una solución acuosa de un ácido sobre un material de arcilla. Debido a su elevada actividad de blanqueamiento, solo pequeñas cantidades de tierra de blanqueamiento tienen que ser agregadas al aceite para ser purificado a fin de obtener el grado deseado de purificación. Además de su alta eficiencia de blanqueamiento, una tierra de blanqueamiento apropiada para aplicación a gran escala deberá también proporcionar alta eficiencia de filtración y

alta eficiencia de retención de aceite. Una alta eficiencia de filtración es importante para permitir la filtración del aceite después del blanqueamiento dentro de un periodo de tiempo razonable. Una alta eficiencia de retención de aceite es importante para reducir las pérdidas de aceite que permanecen en la tierra de blanqueamiento usada. Para obtener una tierra de blanqueamiento óptima, todos los tres pre-requisitos deben ser cumplidos. La eficiencia de la actividad de blanqueamiento, la eficiencia de filtración y la eficiencia de retención de aceite deben de ser combinadas para una eficiencia total para permitir la evaluación de una tierra de blanqueamiento. Una tierra de blanqueamiento apropiada para blanquear aceites en base de gran escala, por lo tanto deberá proporcionar una alta eficiencia total.

Es por lo tanto un objeto de la invención, proporcionar un método para obtener una tierra de blanqueamiento que tiene una alta eficiencia total.

Este objeto se soluciona por un método de acuerdo a la reivindicación 1. Las modalidades preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Sorprendentemente, se ha encontrado que, mediante selección cuidadosa del material de partida puede producirse una tierra de blanqueamiento que tiene una alta actividad de blanqueamiento, una alta eficiencia de filtración y una alta eficiencia de retención de aceite y, por lo tanto una alta eficiencia total. La tierra de blanqueamiento de acuerdo a la invención puede ser usada en bajas cantidades para obtener la purificación deseada de un aceite crudo dentro de corto tiempo y con bajas pérdidas.

Para permitir una estimación de la eficiencia total, la eficiencia de la actividad de blanqueamiento, la eficiencia de filtración y la eficiencia de retención de aceite deben ser sopesadas. La eficiencia de la actividad de blanqueamiento es más importante para el uso de las tierras de blanqueamiento para permitir un rápido blanqueamiento con pequeñas cantidades de tierra de blanqueamiento. La eficiencia de la actividad de blanqueamiento puede ser obtenida midiendo la intensidad del color rojo después del blanqueamiento y desodorización de un aceite. El método detallado para obtener la eficiencia de la actividad de blanqueamiento está descrita en la parte experimental de

la descripción. La eficiencia de la actividad de blanqueamiento asciende a 60 % de la eficiencia total.

La eficiencia del régimen de filtración se determina midiendo el tiempo necesario para que una cantidad dada de un aceite dado, pase por un paquete de filtro definido. Un régimen de filtración de 45 segundos se define como teniendo una eficiencia del régimen de filtración de 100 %. La eficiencia del régimen de filtración asciende a 20 % de la eficiencia total.

La eficiencia de retención del aceite se determina midiendo la cantidad de aceite retenido en la tierra de blanqueamiento después de su uso. Una retención de aceite del 35 % en peso se considera una eficiencia del 100 %. La eficiencia de retención de aceite asciende a un 20 % de la eficiencia total. Métodos para determinar la eficiencia del régimen de filtración y la eficiencia de retención de aceite se presentan en la parte experimental de la solicitud.

El adsorbente obtenido con el método de acuerdo a la invención tiene una gran cantidad de microporos que tienen un diámetro de menos de 250 Å, que los inventores creen que es eficiente en la adsorción de la impurezas coloreadas, tal como la clorofila. El adsorbente tiene adicionalmente una baja cantidad de poros que tienen un diámetro de > 800 Å y menos del 15% del volumen de poro total es formado por poros que tienen un diámetro de > 800 Å. Tales poros más grandes absorben aceite y, como el adsorbente tiene una baja cantidad de poros grandes, muestran una baja retención de aceite. Los inventores asumen adicionalmente que un efecto adicional causado por la baja cantidad de poros más grandes es la mejor eficiencia de filtración. Se cree que los poros más grandes son "bloqueados" por el aceite crudo que pasa por un filtro formado por el adsorbente y por lo tanto efectúa una disminución en la tasa de filtración. Debido a la baja cantidad de los poros más grandes, el adsorbente obtenido por el método de acuerdo a la invención tiene por lo tanto una mejor tasa de filtración. En resumen, seleccionando cuidadosamente el régimen de los volúmenes de poro formado por los poros que tienen un diámetro definido, se puede obtener un adsorbente que tenga una elevada eficiencia total.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, por lo tanto, se proporciona un método para producir un adsorbente, en particular una tierra de blanqueamiento en donde un material de arcilla que tiene:

- un área superficial de 180 a 300 m²/g;
- un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l;
- en donde por lo menos el 60% del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos de 140 Å, por lo menos 40 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, por lo menos 15 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro se forma por poros que tienen un diámetro de > 800 Å; y
- dicho material de arcilla tiene una estructura amorfa de acuerdo a los datos XRD;

se activa por un procedimiento de activación.

El material de arcilla usado como material de partida en el método de acuerdo con la invención, puede ser un material sintético. Preferiblemente, sin embargo, se usa un material de arcilla proporcionado de una fuente natural. En oposición a los minerales usados hasta ahora, para la fabricación de tierra de blanqueamiento, que son los silicatos estratificados, se usa un material amorfo que no muestra reflejos agudos en un patrón de difracción de rayos X. El material de arcilla debe tener una alta área superficial específica y un alto volumen total de poro. Los inventores creen que la distribución del volumen de poro dentro de los poros de diferente tamaño es esencial para la alta actividad de blanqueamiento. En particular, si se activa con ácido, se cree que una pequeña cantidad de ácido es retenida en algunos de los poros de un tamaño distinto y, por lo tanto, mejora la actividad de blanqueamiento sin ocasionar una escisión de los glicéridos de ácido graso.

El material de arcilla preferiblemente comprende una alta cantidad de SiO₂ de más de 60 % en peso, particularmente prefiriendo más de 65 % en peso y más preferiblemente, más de 70 % en peso. De acuerdo con una modalidad, el material de arcilla contiene menos de 75 % en peso de

SiO_2 . Se cree por lo tanto que el material de arcilla comprende una matriz reticulada hecha de SiO_2 amorfo, dentro de la cual se insertan pequeñas partículas de arcilla las cuales por lo tanto pueden proporcionar una alta actividad de blanqueamiento.

Como se describió anteriormente, los inventores creen que el material de arcilla comprende una red similar a una matriz de SiO_2 dentro de la cual se introducen pequeñas plaquetas de arcilla. El material de arcilla, por lo tanto, tiene de preferencia un bajo contenido de aluminio, que forma un componente de las partículas de arcilla. Preferiblemente, el material de arcilla contiene aluminio calculado como Al_2O_3 , en una cantidad de menos de 15 % en peso, más preferiblemente menos de 12 % en peso, particularmente preferido menos de 11 % en peso y más preferiblemente menos de 10 % en peso. El material de arcilla contiene preferiblemente aluminio, calculado como Al_2O_3 en una cantidad de más de 2 % en peso, más preferiblemente de más de 4 % en peso, particularmente preferido más de 6 % en peso y más preferiblemente de más de 8 % en peso.

Adicionalmente, el material de arcilla contiene preferiblemente calcio, calculado como CaO , en una cantidad de menos de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 4 % en peso, particularmente preferido menos de 3 % en peso.

De acuerdo a una modalidad adicional, el material de arcilla contiene magnesio, calculado como MgO , en una cantidad de preferencia menor de 5 % en peso, más preferiblemente de menos de 4 % en peso, particularmente preferido menos de 3 % en peso.

De acuerdo a una modalidad adicional, el material de arcilla contiene fierro, calculado como Fe_2O_3 en una cantidad de preferencia menor de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 4 % en peso, particularmente preferido menos de 3 % en peso.

El material de arcilla tiene una alta área superficial específica de 180 a 300 m^2/g , preferiblemente 180 a 250 m^2/g , particularmente preferido de 190 a 230 m^2/g tal como se determinó mediante el método BET.

La arcilla está además caracterizada por un gran volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l, preferiblemente de 0.55 a 0.65 ml/l. El gran volumen total de poro se cree que permite un rápido acceso del aceite a las pequeñas partículas de arcilla y, por lo tanto, un blanqueamiento eficiente del aceite crudo.

Para obtener una elevada actividad de blanqueamiento, particularmente en el estado activado, es importante que cuando menos el 60 %, preferiblemente 65 % a 70 % del volumen total de poro se proporcione por poros que tienen un diámetro de poro de al menos 140 Å, al menos 40 %, preferiblemente al menos 50 %, particularmente preferido de 55 % a 60 % del volumen total de poro se proporcione por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å y al menos 15 %, preferiblemente 20 %, particularmente preferido de 21 a 25 % del volumen total de poro se proporcione por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å. Menos del 20 % del volumen total de poro, preferiblemente menos del 15 %, particularmente preferido 10 – 14 % del volumen total de poro se forma por poros que tienen un diámetro de >800 Å.

De acuerdo a una modalidad preferida, al menos 20 %, preferiblemente al menos 25 %, particularmente preferido 30 % y más preferiblemente 33 % a 40 % del volumen total de poro del material de arcilla se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 140 Å.

De acuerdo a una modalidad adicional, preferiblemente al menos 10 %, particularmente preferido al menos 13 %, más preferiblemente 15 a 20 % del volumen total de poro del material de arcilla se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de 75 a 140 Å.

En una modalidad adicional preferiblemente menos de 40 %, particularmente preferido menos de 35 %, más preferiblemente 25% a 33 % del volumen total de poro del material de arcilla se forma por poros que tienen un volumen total de poro de 250 a 800 Å.

En aún una modalidad adicional preferida, al menos 12 %, particularmente preferido al menos 14 %, más preferiblemente 15 % a 20 % del volumen total de poro del material de arcilla se proporciona por poros que tienen un volumen de poro de menos de 75 Å.

De acuerdo a una modalidad preferida, menos de 80 %, preferiblemente menos de 75 %, particularmente preferido 60 a 70 % del volumen total de poro del material de arcilla se forma por poros que tienen un diámetro de poro de más de 140 Å.

En una modalidad adicional preferida, menos de 60 %, preferiblemente menos de 50 %, particularmente preferido 40 – 45 % del volumen total del poro se forma por poros que tienen un diámetro de poro de al menos 250 Å.

Rangos preferidos del volumen total de poro en relación al diámetro de poro se resume en la siguiente tabla:

Porcentajes preferidos del volumen total de poro formado por poros que tiene un distinto diámetro de poro.

Diámetro de Poro	Preferido	Particularmente preferido	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 %

El material de arcilla usado en el método de acuerdo a la invención, de preferencia difícilmente engruesa cuando se deposita en agua. Puede por lo tanto ser separado del aceite con facilidad después del procedimiento de blanqueamiento. El volumen de sedimento en agua preferiblemente es menor de 10 ml/2 g, particularmente preferido menos de 8 ml / 2g. El volumen de sedimento en agua preferiblemente es por lo menos 2 ml/2g, más preferiblemente al menos 3 ml/2g, particularmente preferido al menos 4 ml/2g.

El material de arcilla, en particular cuando se extrae de una fuente natural, tiene preferiblemente una capacidad de intercambio catiónico de más de 40 meq/100 g, particularmente preferido de

más de 45 meq/100 g y es más preferiblemente seleccionado dentro del rango de 44 a 70 meq/100 g. Una tierra de alta actividad de blanqueamiento obtenida por extracción de un mineral de arcilla con un ácido fuerte hirviendo se caracteriza por una muy baja capacidad de intercambio catiónico de usualmente menos de 40 meq/100 g y en la mayoría de los casos de menos de 30 meq/100 g. El material de arcilla usado en el método de acuerdo a la invención, por lo tanto, puede ser claramente distinguido de dicha tierra de blanqueamiento de alto desempeño.

El material de arcilla usado en el método de acuerdo a la invención, tiene una estructura amorfa de acuerdo a los datos XRD. En un difractograma XRD del material de arcilla usado en el método de la invención, los reflejos son difícilmente visibles por encima de ruido. La relación de ruido de señal para reflejos respecto al material de arcilla, en particular la fase esmectita, es de acuerdo a una modalidad de la invención, cercana a 1 y puede estar, de acuerdo a una modalidad adicional dentro del rango de 1 a 1.2. Sin embargo, los reflejos agudos pueden ser visibles en el difractograma originándose de las impurezas del material de arcilla, por ejemplo, cuarzo. Tales reflejos no son considerados para determinación del régimen de señal/ruido.

Preferiblemente un material de arcilla se usa en el método de la invención, que no muestra o difícilmente muestra una reflexión 001 que indica la distancia de capa dentro de la estructura de cristal de partículas de bentonita. Difícilmente visible significa que la relación de señal-a-ruido de la reflexión 001 de las partículas de smectita es preferiblemente menor de 1.2, particularmente preferido es dentro del rango de 1.0 a 1.1.

La activación en el sentido del método de acuerdo a la invención, se obtiene por cada método que efectúa un incremento en actividad de blanqueamiento, que puede ser determinado, es decir, mediante determinación del índice de color Lovibond de acuerdo a AOCS Cc 13b-45 y/o determinación de clorofila A de acuerdo a AOCS Cc 13d-55.

La activación del material de arcilla crudo puede ser realizada por simple secado del material de arcilla. El secado se realiza a temperaturas preferiblemente menores a 180°C, particularmente preferido, a menos de 150°C, más preferiblemente dentro de un rango de 80 a 120°C. El secado

puede ser realizado en aparatos usuales, por ejemplo, un horno rotatorio. Después del secado, el material de arcilla puede ser molido a un tamaño de partícula apropiado.

Preferiblemente, sin embargo, la activación es llevada a cabo por tratamiento del material de arcilla crudo con ácido. Mediante el tratamiento con ácido, el material de arcilla tratado muestra una reacción ácida y se incrementa la actividad blanqueadora. Mientras que una lechada de 10 % en peso del material de arcilla naturalmente activo tiene un pH ligeramente básico, de preferentemente de 8 a 8.5, después de la activación ácida del material de arcilla, una lechada de 10 % en peso muestra un valor de pH de < 6.0 , preferiblemente 2.5 a 5.0, particularmente preferido de 3.0 a 4.5.

De acuerdo a una primera modalidad, la activación del material de arcilla se lleva a cabo por activación superficial, por ejemplo, depositando un ácido sobre el material de arcilla. La activación puede ser obtenida, por ejemplo, mediante rociadura de una solución acuosa de un ácido, sobre el material de arcilla crudo o mediante molienda del material de arcilla junto con un ácido sólido. El material de arcilla, de preferencia se seca antes de la activación a un contenido de humedad de menos de 20 % en peso de H_2O , particularmente preferido 10 – 15 % en peso. Ácidos apropiados son el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. Un ácido sólido preferido es el ácido cítrico. Sin embargo el ácido cítrico puede también ser usado para activación en forma de una solución acuosa. En esta modalidad del método no es necesario remover el ácido residual depositado en el material de arcilla y las sales producidas durante la activación mediante, por ejemplo, lavado con agua. Preferiblemente, después de la deposición del ácido sobre el material de arcilla, no se lleva a cabo ninguna etapa de lavado pero el material de arcilla tratado con ácido es solamente secado y luego molido a un tamaño de partícula apropiado.

En esta modalidad del método de acuerdo a la invención, en una primera etapa, se proporciona un material de arcilla crudo, opcionalmente seco que tiene las características anteriormente descritas. Sobre el material de arcilla se deposita un ácido. La cantidad de ácido depositada en el material de arcilla, se selecciona preferiblemente dentro del rango de 1 a 10 % en peso, particularmente preferido 2 a 6 % en peso, calculado como un ácido exento de agua y basado en el peso del material de arcilla seco (libre de agua). Sorprendentemente, el volumen de poro, así

como el área superficial del material de arcilla, son aproximadamente iguales que los correspondientes valores del material de arcilla crudo de tal manera que parece que difícilmente formación de sal ocurre durante la activación superficial. Preferiblemente durante la activación superficial, el área superficial específica no se altera por más de 20 %, preferiblemente por no más de 10 %.

De acuerdo a esta modalidad, la activación superficial del material de arcilla la activación superficial del material de arcilla puede ser llevada a cabo de tal manera que el material de arcilla se active en una fase acuosa. El material de arcilla, de preferencia en la forma de un polvo fino, puede ser dispersado en agua. El ácido puede luego ser agregado a la lechada del material de arcilla en la forma de un ácido concentrado. Sin embargo, el material de arcilla puede también ser dispersado en una solución acuosa del ácido. De acuerdo a una modalidad preferida, el ácido acuoso puede ser rociado sobre el material de arcilla, que es proporcionado en la forma de pequeños terrones 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 sobre el material de arcilla puede ser removida después de la activación ácida. La humedad del material de arcilla se ajusta preferiblemente para que sea menos de 20 % en peso, particularmente preferido de menos de 10 % en peso. El material de arcilla activado puede luego ser molido a un tamaño apropiado.

De acuerdo a una modalidad preferida adicional, el material de arcilla que tiene las características que se definieron anteriormente, se lixivia con ácido, preferiblemente a temperatura elevada, particularmente a una temperatura que corresponde a aproximadamente 5 a 20°C por abajo del punto de ebullición de la mezcla. La lixiviación se lleva a cabo preferiblemente con una menor cantidad de ácido comparada con la cantidad de ácido usada en la fabricación de HPBE. Preferiblemente, la cantidad de ácido, calculada como ácido libre de agua, y refiriéndose al material de arcilla seco (exento de agua), se selecciona dentro de un rango de 15 a 40 % en peso, particularmente preferido de 20 a 30 % en peso. A pesar de la baja cantidad de ácido usada para lixiviación de la arcilla, se obtiene un importante incremento en la actividad de blanqueamiento, que es comparable a HPBE normalmente ofrecido en el mercado.

La lixiviación de la arcilla se realiza en una forma usual. Una lechada del material de arcilla en el ácido, es calentada a la temperatura deseada. El tiempo para extraer el material de arcilla con ácido caliente, se selecciona de acuerdo a la cantidad de material de arcilla tratado. Usualmente, un período de lixiviación de 2 a 12 h es suficiente para lograr el incremento deseado en la actividad de blanqueamiento. La lechada del material de arcilla lixiviado es luego filtrada y el material adsorbente sólido se lava con agua para remover las sales que se han formado durante el tratamiento ácido y el ácido residual.

Sorprendentemente, el área superficial específica así como el volumen de poro no se altera mucho durante la lixiviación ácida. El material de arcilla tratado con ácido hirviendo, tiene un volumen de poro y un área superficial específica que es preferiblemente no incrementada en más del 20 % en comparación al material de arcilla no tratado. Como una ventaja adicional, el rendimiento de la lixiviación ácida es bastante elevada. Preferiblemente, el rendimiento está en el rango de 80 a 95 %, basado en el material de arcilla seco.

Para la lixiviación ácida, se usan ácidos inorgánicos particularmente fuertes. Ácidos particularmente preferidos son el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico.

Adicionalmente, la cantidad de aluminio, calculada como Al_2O_3 , contenida en el material de arcilla lixiviada con ácido es preferiblemente menor de 15 % en peso, más preferiblemente menor de 12% en peso, particularmente preferido menos de 11 % en peso y más preferiblemente menos de 10 % en peso. La cantidad de aluminio, calculada como Al_2O_3 , contenida en el material de arcilla lixiviado con ácido, es preferiblemente más de 2% en peso, más preferiblemente más de 4 % en peso, particularmente preferido, más de 6 % en peso y más preferiblemente más de 8 % en peso.

Antes de usar el material de arcilla activado, por ejemplo, para blanqueamiento de aceites y grasas, las partículas se ajustan a un tamaño de partícula apropiado. La molienda puede ser llevada a cabo ya sea antes o después de la activación. Si se produce una tierra de blanqueamiento activada superficialmente, la molienda se realiza preferiblemente después de la activación ácida. En la producción de tierra de blanqueamiento de alto desempeño, el tamaño de partícula es preferiblemente ajustada antes de la activación de manera tal que pueda llevarse a cabo una lixiviación eficiente del material de arcilla. La molienda es preferiblemente realizada de manera

que la distribución del tamaño de partícula típico de la tierra de blanqueamiento se ajuste después de la activación. El residuo seco de la tierra de blanqueamiento, en un tamiz con un tamaño de malla de 63 μm preferiblemente se encuentra dentro de un rango de 20 a 40 % en peso y el residuo seco en un tamiz con un tamaño de malla de 25 μm está preferiblemente dentro del rango de 50 – 65 % en peso.

El material de arcilla usado en el método de acuerdo a la invención, tiene una alta actividad de blanqueamiento que puede ser incrementada mediante el tratamiento del material de arcilla, con ácido. Por lo tanto, la invención está también dirigida a un material de arcilla que tiene una estructura amorfa de acuerdo a los datos de XRD y que tiene:

- un área superficial de 180 a 300 m^2/g ;
- un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l ;
- en donde al menos 60 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos 140 Å, al menos 40 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, al menos 15 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro, se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de > 800 Å.

Tal material de arcilla puede ser producido por el método descrito anteriormente. Modalidades preferidas del material de arcilla, en particular en su forma activada, han sido ya descritas anteriormente. Para detalles, se hace referencia por lo tanto a los pasajes correspondientes de la descripción anterior del método para producir un adsorbente, de acuerdo a la invención.

Particularmente preferido, el material de arcilla está en una forma activada con ácido y una lechada de 10 % en peso del material de arcilla activado con ácido en agua destilada tiene un pH de < 6, preferiblemente < 5.0, particularmente preferido, < 4.5. Preferiblemente, un 10 % de la lechada del material de arcilla activado con ácido en agua destilada tiene un pH de > 1, más preferiblemente > 2, particularmente preferido > 2.5.

Además, la invención está dirigida a un método para refinar grasas y/o aceites, en donde:

- se proporciona un aceite de partida derivado de material animal o de plantas;
- el aceite de partida se trata con un material de blanqueamiento que comprende un material de arcilla que tiene:
 - un área superficial de 180 a 300 m²/g;
 - un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l;
 - en donde al menos 60 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos 140 Å, al menos 40 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, al menos 15 % del volumen total de poro se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro, se proporciona por poros que tienen un diámetro de poro de > 800 Å; y
 - dicho material de arcilla tiene una estructura amorfa de conformidad con datos XRD; y
- el aceite blanqueado se separa del material de blanqueamiento usado.

Mediante el método de la invención, se puede obtener una significativa disminución del índice de color Lovibond así como una significativa disminución en la concentración del fósforo y hierro el aceite blanqueado. El método de acuerdo con la invención, por lo tanto, permite una simple y eficiente refinación de aceites y grasas.

En la refinación de aceites usualmente se lleva a cabo primero una etapa de desgomado para remoción, por ejemplo, de fosfolípidos. El aceite crudo se trata con agua mediante agitación durante preferiblemente 10 a 20 minutos a una temperatura de preferiblemente 70 a 80°C a presión ambiental. La fase acuosa se separa, por ejemplo mediante centrifugación y luego en una segunda etapa de desgomado, se agrega un ácido, en particular un ácido fosfórico o ácido cítrico y la mezcla es preferiblemente agitada durante 10 a 30 minutos adicionales a una temperatura de preferiblemente 70 a 100°C y a presión ambiente. Hacia el final del desgomado, se puede agregar agua en una cantidad de preferiblemente 1 a 2 % en peso del aceite crudo para incrementar la

eficiencia del desgomado. La temperatura y el tiempo de agitación pueden ser ajustados al aceite o grasa particular a ser tratado.

En el proceso de blanqueamiento, puede ser primero llevado a cabo un blanqueamiento en húmedo seguido por un blanqueamiento al vacío. Al aceite desgomado se le agrega agua en una cantidad de preferiblemente 0.1 a 0.5 % en peso y tierra de blanqueamiento en una cantidad de preferiblemente 0.3 a 2.0 % en peso. La mezcla es agitada a preferiblemente 80 a 100°C a presión ambiental durante preferiblemente 15 a 30 minutos. Luego, la presión se reduce de preferencia a aproximadamente 100 mbar y la temperatura se incrementa a preferiblemente 90 a 120°C y la mezcla se agita durante preferiblemente 40 a 45 minutos para des-gasificar y para destilar algo del agua. El aceite blanqueado puede ser luego separado de la tierra de blanqueamiento, por ejemplo, haciéndolo pasar a través de un filtro. La filtración es preferiblemente realizada a una temperatura de aproximadamente 60 a 90°C.

Después del blanqueamiento, el aceite puede ser desodorizado. Para desodorizar, se hace pasar vapor sobrecalentado que tiene una temperatura de preferiblemente 240 a 260°C a través del aceite para remover los ácidos grasos libres y compuestos de mal sabor y olor. La desodorización se realiza preferiblemente a presión reducida de menos de 5 mbar, preferiblemente 1 a 3 mbar.

Después de la purificación el aceite preferiblemente tiene una concentración de fósforo de menos de 3 ppm y una concentración de hierro de menos de 0.1 ppm.

El método para la purificación del aceite y grasas crudos se realiza preferiblemente con el material de arcilla activado con ácido, en donde la activación del material de arcilla preferiblemente se ha llevado a cabo con ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido cítrico.

La cantidad de ácido depositada en el material de arcilla se selecciona preferiblemente dentro del rango de 2 a 5 % en peso, calculado como ácido libre de agua y basado en el peso del material de arcilla seco.

En una modalidad particularmente preferida, el aceite crudo se selección del grupo de aceite de canola, aceite de soya, aceite de colza, aceite de palma, aceite de girasol. De acuerdo a una modalidad particularmente preferida, el aceite crudo se blanquea con el material de arcilla anteriormente descrito en donde el material de arcilla, preferiblemente ha sido activado superficialmente con ácido cítrico.

Particularmente preferido, el aceite crudo contiene fósforo en una cantidad de menos de 100 ppm.

De acuerdo a una modalidad preferida adicional, el material de arcilla anteriormente descrito, en particular en su forma activada con ácido, puede ser usado para purificar biodiesel después de la trans-esterificación. El biodiesel puede ser producido de grasas y aceites de origen vegetal o animal. En un proceso de trans-esterificación, los triglicéridos son separados por alcoholisis con un alcohol de bajo peso molecular, en particular metanol, para obtener glicerol y los alquil-esteres de ácido graso. La trans-esterificación es catalizada por un compuesto alcalino, por ejemplo metanolato de sodio. Los detalles de la fabricación de biodiesel pueden ser encontrados en M. Miittelbach, C. Remschmidt, "Biodiesel The Comprehensive Handbook" , Graz, 2004; ISBN 3-200-00249-2.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son presentados a fin de explicar e ilustrar más completamente la invención. Los ejemplos no deberán ser interpretados como limitativos de la invención.

Las características físicas usadas para caracterizar el adsorbente de acuerdo a la invención, se determinan como sigue:

Superficie específica

La superficie específica se midió por el método BET (método de un solo punto usando nitrógeno, de acuerdo con DIN 66131) con un porosímetro automático de nitrógeno de Micrometrics, tipo ASAP 2010. El volumen de poro se determinó usando el método BJH (E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P.

Hienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Volúmenes de poro de rangos definidos de diámetro de poro fueron medidos sumando el volumen incremental de poro que fue determinado de la adsorción isotérmica de acuerdo con BJH. El volumen total de poro se refiere a poros que tienen un diámetro de 2 a 350 nm.

Análisis de Aceite

El índice de color de los aceites (índice de color Lovibond) fue medido de acuerdo a AOCS Cc 13b-45. La clorofila A fue determinada de acuerdo a AOCS Cc 13d-55.

Contenido de humedad

La cantidad de agua contenida en los adsorbentes fue determinada a 105°C de acuerdo a DIN/ISO-787/2.

Análisis de Silicato

El material de arcilla fue totalmente desintegrado. Después de la disolución de los sólidos los compuestos fueron analizados y cuantificados por métodos específicos, por ejemplo, ICP.

a) Desintegración de muestra

Una muestra de 10 g del material de arcilla es pulverizada para obtener un polvo fino que se seca en un horno a 105°C hasta obtener peso constante. Aproximadamente 1.4 g de la mezcla seca se deposita en un tazón de platino y se determina el peso con una precisión de 0.001 g. Luego, la mezcla se mezcla con un exceso de 4 a 6 veces (peso) de una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio (1: 1). La mezcla es colocada en el tazón de platino dentro de un horno Simon-Muller y se fundió durante 2 a 3 horas a una temperatura de 800 a 850°C. El tazón de platino se retiró del horno y se enfrió a temperatura ambiente. La fusión solidificada se disolvió en agua destilada y se transfirió a un vaso de precipitado. Luego de haberse concentrado, se agregó cuidadosamente ácido clorhídrico. Después de que la evolución de gas ha cesado, se evapora el agua de manera que se obtenga un residuo seco. El residuo es disuelto en 20 ml de ácido clorhídrico concentrado seguido por evaporación del líquido. El proceso de disolver en ácido clorhídrico concentrado y evaporación del líquido se repite una vez más. El residuo es luego humedecido con 5 a 10 ml de ácido clorhídrico acuoso (12 %). Se agregan aproximadamente

100 ml de agua destilada y la mezcla se calienta. Para remover el SiO_2 insoluble, la mezcla se filtra y el residuo que permanece en el papel filtro se lava completamente con ácido clorhídrico caliente (12 %) y agua destilada hasta que no se detecte cloro en el filtrado.

b) análisis de silicato

El SiO_2 es incinerado junto con el papel filtro y el residuo es pesado.

c) determinación de aluminio, fierro, calcio y magnesio

El filtrado es transferido en un matraz aforado y se agrega agua destilada hasta la marca de aforo. La cantidad de aluminio, hierro, calcio y magnesio en la solución es determinada mediante FAAS.

d) determinación de potasio, sodio y litio.

Una muestra de 500 ml es pesada en un tazón de platino con una precisión de 0.1 mg. La muestra es humedecida con aproximadamente 1 a 2 ml de agua destilada y luego se agregan cuatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan aproximadamente 10 a 20 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora la fase líquida hasta la sequedad en un baño de arena. Este proceso se repite tres veces. Finalmente se agrega H_2SO_4 al residuo seco y la mezcla se evapora a sequedad en una placa de horno. El tazón de platino es calcinado y, después de enfriar a temperatura ambiente, se agregan 40 ml de agua destilada y se agrega 5 ml de ácido clorhídrico (18%) al residuo y la mezcla se calienta a ebullición. La solución es transferida a un matraz aforado de 250 ml y se agrega agua hasta la marca de aforo. La cantidad de sodio, potasio, y litio en la solución es determinada mediante EAS.

Perdida de ignición

En un tazón de platino calcinado y pesado, se depositan aproximadamente 0.1 g de una muestra con un precisión de 0.1 mg. El tazón de aluminio es calcinado durante 2 horas a 1000°C en un horno. Luego el tazón de platino es transferido a un desecador y es pesado.

Capacidad de Intercambio Iónico

El material de arcilla que va a ser tratado se secó a 150°C durante 2 horas. Luego el material secado se permitió que reaccionara bajo reflujo con un gran exceso de una solución de NH_4Cl

durante 1 hora. Después de reposar a temperatura ambiente durante 16 horas, el material fue filtrado. La torta filtrada se lavó, secó y molió y el contenido de NH_4 en el material de arcilla se determinó por el método de Kjeldahl. La cantidad y clase de los iones de metal intercambiados fue determinada por espectroscopia ICP.

Difracción de Rayos X

El espectro XRD se midió con un difractómetro de polvo X'-Pert-MPD (PW 3040) (Phillips), equipado con un ánodo de Cu.

Determinación del volumen de sedimento

Una probeta graduada de vidrio de 100 ml se llenó con 100 ml de agua destilada o con una solución acuosa de 1 % de carbonato de sodio y 2 % de polifosfato trisódico. 2 g del compuesto a ser analizado se colocó en la superficie del agua en porciones de aproximadamente 0.1 a 0.2 g con una espátula. Después de sumergir una porción, se agrega la siguiente porción del compuesto. Después de agregar 2 g del compuesto a ser analizado, la probeta se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 hora. Luego el volumen de sedimento (ml/2g) se lee de la graduación.

Determinación del pH

Una lechada de 10 % en peso del material de arcilla en agua destilada es calentada hasta el punto de ebullición y luego enfriada a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. El valor del pH se determina con un electrodo de vidrio calibrado.

Deterioración del Índice de blanqueamiento (DOBI)

El DOBI en la relación volumétrica de la absorbancia espectrofotométrica a 446 nm hasta aquella a 269 nm. Se efectuaron mediciones mediante disolución de aceite de palma en hexano y luego determinando la absorbancia en un espectrofotómetro.

Ejemplo 1

Caracterización del material de arcilla

Un material de arcilla apropiado para el método de acuerdo a la invención (Tonsil® Supreme 526 FF, Sud-Chemie de México S.A. de C.V.) fue analizado respecto a sus características físicas. Los datos son presentados en la Tabla 1. Para comparación se incluyo también un material de arcilla conocido (Tonsil® 419 FF),Sud-Chemie AG, Moosburg, DE) tal como se describió en WO 2006/131136.

Tabla 1: Análisis de materiales de arcilla.

Material de arcilla	Tonsil® Supreme 526 FF	Tonsil® 419 FF
Superficie específica (BET) (m ² g)	209	213
Volumen de poro (ml/g)	0.593	0.85
Capacidad de intercambio de catión (meq/100g)	50	54
Volumen de sedimento en agua (ml/2g)	<8	<10
Análisis de silicato (wt, -%)		
SiO ₂	72.5	70.9
Fe ₂ O ₃	3.0	2.7
Al ₂ O ₃	9.6	9.6
CaO	2.1	1.4
MgO	2.7	4.3
Na ₂ O	1.1	0.36
K ₂ O	1.1	1.3
TiO ₂	0.38	0.20
Pérdida de ignición (2h 1000° C)	6.9	7.7
Total	99.38	98.46

Además, ambos materiales de arcilla caracterizados en la Tabla 1 han sido analizados en cuanto a su volumen de poro y el porcentaje de volumen de poro formado por poros de un diámetro definido. Los resultados son sumarizados en las tablas 2a – 2c.

Tabla 2a: cantidad relativa del volumen total de poro formado por poros de un diámetro definido (%).

Diametro (Å)	0 - 75	0- 140	0 – 250	0 – 800	> 800
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	33.9	57.0	87.9	12.0
Tonsil® 419 FF	13.3	19.3	34.1	78.0	22.0

Tabla 2b: cantidad relativa del volumen total de poro formado por poros de un diámetro definido (%)

Diametro (Å)	0 – 75	75 – 140	140 – 250	3250 – 800	> 800
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	16.8	23.1	30.9	12.1
Tonsil® 419 FF	10.3	9.0	14.8	43.9	22.0

Tabla 2c: cantidad relativa del volumen total de poro formado por poros de un diámetro definido (%)

Diametro (Å)	0 – 75	75 – 800	> 75	> 140	> 250
Tonsil® Supreme 526 FF	17.1	70.8	82.9	66.1	43.0
Tonsil® 419 FF	10.3	67.7	89.7	80.7	65.9

Preparación de materiales de arcilla activados.

a) Tierra de blanqueamiento activada superficialmente (Tonsil® Supreme 1204 FF)

100 g de Tonsil® Supreme 526 FF secados a 10 % H_2O se mezclaron con 125 g de agua y luego se activaron agregando 4 % en peso de H_2SO_4 (3.75 g H_2SO_4 , 96 %) y se amasó la mezcla en un vaso de precipitado. La mezcla se secó a 110°C hasta un contenido de humedad de 14.6 % y luego se

molió hasta obtener un polvo fino (residuo seco en un tamiz con un tamaño de malla de 63 μm : 23.9 %; tamaño promedio de partícula: 35.3 μm).

b) tierra de blanqueamiento de alto desempeño (Tonsil® Supreme 1206 FF)

El material de arcilla caracterizado en la Tabla 1 se extrajo con 20 % de ácido sulfúrico acuoso.

100 g de Tonsil® Supreme 526 FF a una lechada acuosa con un contenido de 20 % de sólidos es activada y extraída agregando 20 % de ácido sulfúrico concentrado (20.8 g H_2SO_4 , 96%) y se cocinó a su punto de ebullición durante 8 horas bajo un agitación suave para evitar sedimentación y a presión atmosférica.

El material de arcilla activado se lavó con agua hasta una acidez residual de 0.5 % y luego se secó a 110°C hasta un contenido de humedad de 15 % en peso. Se obtuvo un polvo fino de un residuo seco en un tamiz de tamaño de malla de 63 μm de 23.4 % y un tamaño promedio de partícula de 29.6 μm .

Los datos físicos de los materiales de arcilla se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: datos físicos de materiales de arcilla

Muestra	Tonsil ® Supreme 526 FF	Tonsil ® Supreme 1204 FF	Tonsil ® Supreme 1206 FF
Área superficial m²/g			
Punto sencillo BET	209	197	222
Punto múltiple BET	213	200	224
Área superficial de acumulación de adsorción BJH	227	218	242
Datos de volumen de poro (ml/g)			
Volumen total de poro	0.593	0.603	0.615
Volumen de poro de acumulación de adsorción BJH	0.573	0.602	0.610
Datos de tamaño de poro (Å)			
Adsorción promedio de diámetro de poro (4V/A por BET)	110	120	109
Adsorción promedio de diámetro de poro BJH (4V/A)	101	110	101
Contenido de humedad, % en peso	13.9	14.6	15.1
Acidez (H₂SO₄), %	--	0.443	0.561
Tamaño de partícula; > 63 µm	30.8	23.9	23.4
Tamaño promedio de partícula (µm)	40.6	35.3	29.6
Densidad de masa, g/l	482	477	436
SiO₂	72.5	72.8	73.2
Fe₂O₃	3.0	2.8	2.7
Al₂O₃	9.6	9.4	9.1
CaO	2.1	1.9	2.0
MgO	2.7	2.6	2.9
Na₂O	1.1	1.3	1.1
K₂O	1.1	1.3	1.0
TiO₂	0.38	--	--
Pérdida de ignición (12 h, 1000°C)	6.9	7.1	7.2

Tabla 4: Distribución de volumen de poro de materiales de arcilla.

Distribución de tamaño de poro de adsorción BJH	Tonsil® Supreme 526 FF		Tonsil® Supreme 1204 FF		Tonsil® Supreme 1206 FF	
	Volumen de poro ml/mg	%	Volumen de poro ml/mg	%	Volumen de poro ml/mg	%
10-20 Å	0.0127	2.2	0.0140	2.3	0.0199	3.3
20-30 Å	0.0226	3.8	0.0201	3.3	0.0213	3.5
30-40 Å	0.0201	3.4	0.0195	3.2	0.0195	3.2
40-50 Å	0.0142	2.4	0.0151	2.5	0.0142	2.3
50-60 Å	0.0194	3.3	0.0187	3.1	0.0187	3.1
60-70 Å	0.0201	3.4	0.0187	3.1	0.0195	3.2
70-80 Å	0.0109	1.8	0.0103	1.7	0.0102	1.7
80-90 Å	0.0125	2.1	0.0266	4.4	0.0248	4.1
90-100 Å	0.0184	3.1	0.0000	0.0	0.0000	0.0
100-200 Å	0.1770	30.0	0.1620	26.9	0.1730	28.3
200-300 Å	0.0513	8.7	0.0525	8.7	0.0607	9.9
300-400 Å	0.0638	10.8	0.0571	9.5	0.0679	11.1
400-500 Å	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0
500-600 Å	0.0743	12.6	0.0000	0.0	0.0000	0.0
600-700 Å	0.0000	0.0	0.0778	12.9	0.0861	14.1
1000-2000 Å	0.0721	12.2	0.0000	0.0	0.0750	12.3
2000-3000 Å	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0
3000-4000 Å	0.0000	0.0	0.1100	18.3	0.0000	0.0

Como ejemplos de referencia para pruebas se usaron las siguientes tierras de blanqueamiento disponibles de Sud-Chemie de México S.A. de C.V., Puebla, México.

Tabla 5: Características de tierras de blanqueamiento comercialmente disponibles

Producto	Tonsil ® 522 FF	Tonsil ® Actisil® 220 FF	Tonsil ® Supreme 126 FF	Tonsil ® Supreme 1202 FF
Tipo	NABE	SMBE	HPBE	HPBE
Método de activación	--	Seco	húmedo	húmedo
Cantidad de ácido	--	4 %	20 %	20 %
Tiempo de activación	--	--	8	12
Área superficial m²/g	200	143	263	377
Volumen de poro ml/g	0.377	0.268	0.470	0.526
Contenido de humedad %	11.0	10.8	14.0	16.4
Acidez (H ₂ SO ₄) %	--	0.521	0.390	0.386
Partículas > 63 µm (%)	28.0	24.6	22.5	23.3
Tamaño promedio de partículas (µm)	53.2	44.6	25.0	30.4
Densidad de masa, g/l	566	564	520	548

Ejemplo 2: Blanqueamiento de aceite

El aceite desgomado y acidificado fue blanqueado durante 30 minutos a una temperatura de 105°C y una presión de 20 mbar. La cantidad de tierra de blanqueamiento agregada está dada en la Tabla 4. Después del blanqueamiento, la tierra blanqueada fue filtrada y el índice de color del aceite fue medido en una probeta de 5 ¼ " de acuerdo al método Lovibond. Parte del aceite blanqueado fue además tratado con vapor de agua sobrecalentado (250°C, 120 min., 3 mbar) para desodorización. El aceite desodorizado fue analizado de acuerdo al método Lovibond. La purificación del aceite fue probada con aceite de soya y aceite de canola. Los resultados de resumen en las Tablas 4 y 5.

Tabla 6: Blanqueamiento y desodorización de aceite de soya.

		Blanqueamiento			Desodorización		
		Lovibond PFX990			Lovibond PFX990		
		Celda de Color 5 ¼"		Clorofila ppm	Celda de Color 5 ¼"		Clorofila ppm
Arcilla Tonsil®	Cantidad % peso	R	Y	"A"	R	Y	"A"
--	--	9.3	70	1.46	--	--	--
1204	0.2	8.8	70	0.35	--	--	--
1206	0.2	7.4	70	0.26	--	--	--
1202	0.2	7.9	70	0.33	--	--	--
126	0.2	8.2	70	0.35	--	--	--
220	0.2	9.1	70	0.57	--	--	--
1204	0.4	6.3	70	0.15	--	--	--
1206	0.4	4.3	70	0.12	--	--	--
1202	0.4	4.8	70	0.14	--	--	--
126	0.4	5.2	70	0.15	--	--	--
220	0.4	7.0	70	0.27	--	--	--
1204	0.6	4.3	70	0.09	1-1	10.0	0.00
1206	0.6	3.1	70	0.07	1.2	10.0	0.00
1202	0.6	3.6	70	0.08	1.1	10.0	0.00
126	0.6	4.0	70	0.09	1.2	11.0	0.00
220	0.6	5.2	70	0.17	1.5	11.0	0.05

Tabla 7: Blanqueamiento y desodorización del aceite de canola

		Blanqueamiento			Desodorización		
		Lovibond PFX990			Lovibond PFX990		
		Celda de Color 5 ¼"		Clorofila ppm	Celda de Color 5 ¼"		Clorofila ppm
Arcilla Tonsil®	Cantidad %	R	Y	"A"	R	Y	"A"
--	--	5.2	70	16.60	--	--	--
1204	1.2	4.6	70	0.28	--	--	--
1206	1.2	4.8	70	0.22	--	--	--
1202	1.2	4.2	70	0.25	--	--	--
126	1.2	4.7	70	0.39	--	--	--
220	1.2	6.0	70	0.97	--	--	--
1204	1.4	4.4	70	0.18	--	--	--
1206	1.4	4.6	70	0.11	--	--	--
1202	1.4	4.0	70	0.14	--	--	--
126	1.4	4.5	70	0.25	--	--	--
220	1.4	5.2	70	0.76	--	--	--
1204	1.6	4.1	70	0.12	1.6	15.0	0.07
1206	1.6	4.3	70	0.06	1.8	15.0	0.03
1202	1.6	3.8	70	0.08	1.3	12.1	0.04
126	1.6	4.2	70	0.16	1.5	15.0	0.10
220	1.6	4.6	70	0.56	2.1	21.9	0.39

Ejemplo 3: Determinación de la eficiencia total de la tierra de blanqueamiento.

Actividad de blanqueamiento

Para desgomar el aceite crudo de palma (DOBI = 2.79 o 1.7) se agregó 0.05 % en peso de una solución de ácido cítrico acuoso (20 %) y la mezcla se calentó a 80°C con agitación durante 30 minutos a presión normal. Después de la separación de la fase acuosa, se agregó al aceite de palma desgomado la tierra de blanqueamiento respectiva, en una cantidad como se indica en las

Tablas 9 y 10, y la mezcla se agitó durante 30 minutos a 100°C a presión reducida (80 mbar). El aceite se filtró a través de un papel filtro. El aceite de palma filtrado fue entonces desodorizado mediante introducción de vapor sobrecalentado (temperatura de entrada 260°C) durante 120 minutos a presión reducida (3 mbar).

El color rojo del aceite de palma desodorizado se midió en una celda de 5 ¼" por medio de un colorímetro "Lovibond Tintometer Colourscan PFX 960" obtenido de "The Tintometer Limited, UK" y de acuerdo a AOCS Cc 13j-97. El aceite es tratado con ayuda de un filtro (tierra diatomácea) y se filtró a través de un papel filtro doblado y su color rojo se determinó en escala Lovibond a 45 – 50°C.

Un color rojo de la tierra de blanqueamiento de mejor desempeño es considerado 100 % eficiente. La eficiencia de las muestras analizadas con respecto al color rojo fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de blanqueamiento(\%)} = ((\text{color rojo de mayor eficiencia B.E.}) / \text{Índice de color rojo de la muestra})) * 100.$$

El contenido de metales pesados de las muestras desodorizadas se determina por medio de un Espectrofotómetro ICP plasma modelo Optima 3100 XL de Perkin Elmer, USA. En un instrumento ICP y de acuerdo a las instrucciones del fabricante, el aceite es inyectado en un plasma de argón de alta temperatura, en donde los átomos son vaporizados excitados y subsiguientemente emiten luz que puede ser medida.

El Índice de Estabilidad del Aceite, del aceite desodorizado final se determina de acuerdo al método AOCS Cd 12b-92 por medio de un "Instrumento de estabilidad oxidante" de Omnion Inc., licenciado por Archer Daniels Midland Co. (ADM). Los aceite y grasas tienen una resistencia a la oxidación que depende del grado de saturación, antioxidantes naturales o agregados, contenido de pro-oxidantes o abuso previo. La oxidación es lenta hasta que esta resistencia sea superada, a cuyo punto de oxidación se acelere y se haga muy rápido. La extensión de tiempo antes de esta rápida aceleración de la oxidación, es la medida de la resistencia a la oxidación y es comúnmente

referida como el "Periodo de Inducción". En este método para determinar el periodo de inducción, una corriente de aire purificado se hace pasar a través de la muestra de aceite en un recipiente de reacción sellado y calentado. Este tratamiento, resulta en una oxidación de las moléculas del aceite en la muestra, con peróxidos que inicialmente se forman como los productos de oxidación primaria. Después de algún tiempo, los ácidos grasos son completamente destruidos; los productos de la oxidación secundaria formados incluyen ácidos orgánicos de bajo peso molecular además de otros compuestos orgánicos volátiles. Estos son transportados en la corriente de aire a un segundo recipiente que contiene agua destilada. La conductividad del recipiente se registra continuamente. Los ácidos orgánicos pueden ser detectados por el incremento en conductividad. El tiempo que transcurre hasta que aparecen estos productos de reacción secundarios se conoce como el tiempo de inducción, periodo de inducción o Índice de estabilidad del aceite (OSI).

Taza de Eficiencia de Filtración.

La taza de filtración se determinó por el siguiente procedimiento:

100 g de aceite de soya una sola vez blanqueado, se adiciona con 10 g de muestra de arcilla de blanqueamiento y se agita suavemente a 250 rpm en un cubo térmico con barras de agitación magnéticas a 120°C y durante 20 minutos la suspensión aceite-arcilla es luego inmediatamente pasada a través de un filtro de succión GV 100 usando un papel filtro redondo estándar DN 100 mm, tipo 595 tanto de Schleicher & Schuell y un filtro en forma de matraz Erlenmeyer de 2000 ml bajo menos de 50 mbar de vacío. El tiempo de filtración es medido usando un cronómetro y se refiere como el tiempo desde que la primera gota de aceite se deja caer al fondo del matraz de filtro hasta que la torta filtrada sea completada y tenga una "apariencia seca"

Una tierra de blanqueamiento que tiene un régimen de filtración de 45 segundos en la prueba estándar fue considerada 100% eficiente.

La eficiencia de la taza de filtración de las muestras analizadas, fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de la taza de filtración (\%)} = ((\text{taza de filtración de muestra}) / 45) * 100$$

Eficiencia de retención de aceite

Siguiendo el método de régimen de filtración, la retención de aceite es determinada succionando a través de 5 minutos más bajo alguna presión de vacío. Subsiguientemente, el vacío se interrumpe y la torta filtrada con el papel filtro se retiran del filtro por succión. La torta filtrada que contiene el aceite se separa cuantitativamente del papel filtro humedecido con el aceite y se determina su peso. La retención de aceite (%) es luego calculada mediante sustracción de la cantidad de arcilla de blanqueamiento de la torta filtrada que contiene aceite, dividida entre el mismo peso de filtro que contiene aceite y finalmente se multiplica por 100.

Una retención de aceite de 35 %, tal como se obtiene en una prueba estándar fue considerada 100 % eficiente. La eficiencia de retención de aceite de las muestras analizadas se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de retención de aceite (\%)} = ((\text{retención de aceite de la muestra (\%)} / 35 \%) * 100$$

Eficiencia Total

La eficiencia total fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia total (\%)} = (\text{actividad de blanqueamiento (\%)}) * 0.6 + (\text{eficiencia de la taza de filtración (\%)}) * 0.2 + (\text{eficiencia de retención de aceite (\%)}) * 0.2.$$

Varias tierras de blanqueamiento disponibles en el mercado así como las tierras de blanqueamiento de acuerdo con la invención se analizaron respecto a sus propiedades físicas así como respecto a su régimen de retención y filtración de aceite. Los resultados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8: análisis físico de tierras blanqueantes

Producto	Contenido de humedad (%)	Acidez libre (H ₂ SO ₄) (%)	Residuo en malla 230	Taza de filtración (s)	Retención de aceite (%)	Superficie específica m ² /g	Volumen de poro (ml/g)	Densidad aparente (g/l)	Tamaño de partícula principal (µm)
B-80 CG*	14.6	--	8.0	32	46.7	157	0.408	435	36.54
B-80*	14.7	--	2.8	60	43.5	146	0.488	444	28.15
Performance 4000*	11,9	0.422	6.5	53	45.3	137	0.430	427	33.67
Tonsil® 419 FF	9.1	--	31.4	65	51.2	184	0.800	334	38.97
Tonsil® 522 FF	11.0	--	28.0	44	31.6	200	0.377	566	53.15
Tonsil® Supreme 526 FF	14.0	--	33.0	34	43.8	231	0.700	464	46.90

*: producto de Oil-Dril Corp, USA.

Adicionalmente, las tierras de blanqueo caracterizadas en la tabla 8 fueron usadas para blanquear dos muestras de aceite de palma teniendo un DOBI de 2.79 y 1.7, respectivamente, de conformidad con el procedimiento mencionado anteriormente. Los resultados se resumen en las tablas 9 y 10.

Tabla 9: blanqueamiento y decolorización de aceite de palma (DOBI = 2.79)

	Blanqueamiento				Deodorización								
	Dosis (%)	Lovibond PFX 990			Manual Lovibond		Estabilidad (h)	Metales pesados ICP					
		Color de célula 1"			Color de célula 54"			Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm	
		R	A	"A"	R	Y							OST 120° C
Acéite crudo	--	30.0	70.0	0.10	--	--	--	0.52	9.42	7.57	2.01	2.34	
P-4000	0.4	28.0	70.0	0.00	2.5	28.4	15.0	<0.05	<0.4	0.14	<0.06	0.22	
B-80-CG	0.4	28.0	70.0	0.00	2.4	29.0	13.3	<0.05	<0.4	0.77	0.10	0.31	
B-80	0.4	28.0	70.0	0.00	2.2	27.0	14.0	<0.05	<0.4	0.16	<0.06	0.23	
Tonsil 522FF	0.4	29.0	70.0	0.00	2.3	27.0	14.0	<0.05	<0.4	0.65	0.09	0.28	
Tonsil® Supreme 526 FF	0.4	27.0	70.0	0.00	1.8	24.0	16.0	<0.05	<0.4	0.14	<0.06	0.20	
Tonsil 419 FF	0.4	29.0	70.0	0.00	1.7	24.0	16.2	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	0.16	
F-4000	0.8	27.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1	
B-80 GC	0.8	28.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1	
Tonsil 522 FF	0.8	28.0	70.0	0.00	1.7	23.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.01	
Tonsil® Supreme 526 FF	0.8	27.0	70.0	0.00	1.5	22.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1	
Tonsil 419 FF	0.8	29.0	70.0	0.00	1.6	22.0	--	<0.05	<0.4	<0.06	<0.06	<0.1	

Tabla 10: blanqueamiento y decolorización de aceite de palma (Dobi = 1.7)

	Blanqueamiento				Deodorización								
	Dosis (%)	Lovibond PFX 990			Manual Lovibond		Estabilidad (h)	Metales pesados ICP					
		Color de célula 1"			Color de célula 54"								
		R	Y	"A"	R	Y							
Aceite crudo	--	24.0	70.0	0.11	--	--	OST 120° C	Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm	
P-4000	0.8	19.5	70.0	0.00	6.4	70.0	11.2	<0.05	1.95	3.37	1.18	0.97	
B-80-CG	0.8	16.1	70.0	0.00	6.4	70.0	10.4	<0.05	4.26	6.01	1.63	1.19	
B-80	0.8	16.1	70.0	0.00	6.0	70.0	10.8	<0.05	1.55	2.88	0.83	0.86	
Tonsil 522FF	0.8	20.0	70.0	0.00	6.7	70.0	10.7	<0.05	2.75	3.53	1.33	1.02	
Tonsil® Supreme 526 FF	0.8	18.4	70.0	0.00	4.8	70.0	12.9	<0.05	0.50	1.83	0.69	0.63	
Tonsil 419 FF	0.8	18.0	70.0	0.00	4.4	70.0	13.2	<0.05	<0.4	1.56	0.41	0.44	

Las eficiencias calculadas a partir de los valores proveídos en las tablas 8 a 10 están resumidas en la tabla 11.

Tabla 11: Eficiencia de tierra de blanqueo en la purificación de aceite crudo de palma (%)

Producto	Dobi	Dosis (%)	Eficiencia de blanqueo	Eficiencia de blanqueo relativa	Eficiencia de filtrado	Eficiencia de filtrado relativa	Eficiencia de retención de aceite	Eficiencia relativa de retención de aceite	Eficiencia total
P-4000	2.79	0.4	83	50	85	17	77	16	82
B-80-CG	2.79	0.4	75	45	141	28	75	15	88
B-80	2.79	0.4	84	51	75	15	80	16	82
Tonsil 522FF	2.79	0.4	78	47	102	21	111	22	90
Tonsil® Supreme 526 FF	2.79	0.4	96	58	132	27	80	16	100
Tonsil 419 FF	2.79	0.4	100	60	69	14	68	14	88
P-4000	1.7	0.8	68	41	85	17	77	16	73
B-80 GC	1.7	0.8	61	36	141	28	75	15	80
B-80	1.7	0.8	71	42	75	15	80	16	73
Tonsil 522 FF	1.7	0.8	65	39	102	21	111	22	81
Tonsil® Supreme 526 FF	1.7	0.8	90	54	132	27	80	16	96
Tonsil 419 FF	1.7	0.8	100	60	69	14	68	14	88

En una evaluación total de las eficiencias Tonsil® Supreme 526 FF, la tierra de blanqueamiento de acuerdo con la invención, tiene una eficiencia de blanqueamiento menor pero una alta eficiencia de filtración y eficiencia de retención de aceite cuando se compara al Tonsil 419 FF. En la eficiencia total, Tonsil® Supreme 526 FF por lo tanto tiene un mejor desempeño que el Tonsil 419 FF.

Ejemplo 4 Purificación de Biodiesel.

Fabricación de Biodiesel a partir de aceite de soya / aceite de palma

La trans-esterificación es por mucho el método más común para producir Biodiesel a partir de aceite de soya o aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado (RBD). Durante la reacción de trans-esterificación, el aceite vegetal se hace reaccionar en presencia de un catalizador (usualmente una base) con un alcohol (usualmente metanol) para obtener los correspondientes metil-esteres de la mezcla ácidos grasos encontrada en el correspondiente aceite y glicerol.

La purificación de Biodiesel se realizó usando un adsorbente conocido (Magnesol®, The Dallas Group of America, Inc. USA) y de un adsorbente de acuerdo a la invención (Biosil™, Sud-Chemie de México, S.A. de C.V., Puebla, México) Las propiedades del Biosil™ se resumen en la tabla 12.

Tabla 12: Propiedades físicas del Biosil™

Superficie específica (BET) m ² /g	218
Volumen de poro (ml/g)	0.530
Distribución de volumen de poro (%)	
0 – 75 Å	16.7
75 – 140 Å	17.4
140 – 250 Å	24.0
250 – 800 Å	32.1
> 800 Å	9.8
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g)	45
Volumen de sedimento en agua (ml/2g)	< 8
Análisis de silicato (% en peso)	12.1
SiO ₂	73.5
Fe ₂ O ₃	3.1
Al ₂ O ₃	9.0
CaO	1.9
MgO	2.4
Na ₂ O	1.0
K ₂ O	1.1
TiO ₂	0.30
Pérdida de ignición (2h, 1000°C)	7.25
Total	99.55

Pruebas de Purificación:

Se agregaron 20 % de metanol y 0.25 % de NaOH (base peso de aceite) al aceite de soya o aceite de palma RBD. La mezcla se agitó durante 60 minutos a 400 rpm a 50°C en un baño de agua y luego se permitió la sedimentación durante 8 horas antes de la separación del glicerol por decantación. El biodiesel resultante (sin lavar adicionalmente con agua) se neutralizó con ácido sulfúrico concentrado (96%) y se trató con 1 % (base peso de Biodiesel) de adsorbente de arcilla (Biosil™, Sud-Chemie de México, S.A. de C.V., Puebla, México) o con Magnesol® (silicato de magnesio sintético de Dallas Group of América, Inc., USA) a condiciones ambientales durante 20 minutos a 250 rpm y finalmente se filtró a través de un papel filtro apropiado para separar el adsorbente del Biodiesel purificado. El biodiesel obtenido se analizó por su humedad Karl-Fischer (%) de acuerdo con el método AOCS Ca 2e-84(97), valor ácido mg KOH/g de acuerdo al método AOCS Cd 3a-63, índice de estabilidad oxidante (OSI) de acuerdo con el método AOCS cd 12b-92 y el contenido de metales pesados (ICP), descritos anteriormente.

Los resultados de una purificación hecha con Biosil™ y con Magnesol® se resumen en la tabla 13 (Biodiesel de soya) y 14 (Biodiesel de aceite de palma).

Tabla 13: Purificación de biodisel obtenido de aceite de soya

	Dosis (%)	Lovibond PFX950			Métodos A.O.C.S				Metales pesados ICP					
		Escala Lovibond		Color: 54''	Ca 2e-84 (97) Humedad Karl-Fischer (%)	Cd 3a-63 valor ácido mg KOH/g	Cd 12b-92 Estabilidad, horas		Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm	
		R	A				OSI 110° C	AOM 97.8°C						
Aceite de soya RBD	--	0.5	3.6		0.14	0.05	20.5	49.18	<0.05	<0.04	<0.06	<0.06	<0.01	
Biodiesel de soya antes de neutralización y purificación	--	1.9	14.0		0.13	0.15	--	--	<0.05	<0.04	<0.06	<0.06	0.35	
Tratamiento con Biosil sin neutralización (pH = 11.2)	1.0	2.1	15.0		0.11	0.20	3.55	8.12	<0.05	<0.04	23.33	<0.06	10.16	
Biodiesel a pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (hasta que pH=6.55) + Magnesol®	1.0	1.6	13.0		0.13	0.51	4.55	10.54	<0.05	<0.04	<0.06	<0.06	0.48	
Biodiesel a pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (hasta que pH=6.55) + Biosil	1.0	1.6	13.0		0.13	0.48	4.90	11.39	<0.05	<0.04	<0.06	<0.06	0.27	

Tabla 14: Purificación de biodiesel obtenido de aceite de palma

	Dosis (%)	Lovibond PFX950			Métodos A.O.C.S				Metales pesados ICP				
		Escala Lovibond		Color: 54''	Ca 2e-84 (97)	Cd 3a-63 valor ácido mg KOH/g	Cd 12b-92 Estabilidad, horas		Cu ppm	P ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mg ppm
		R	A				OSI 110° C	AOM 97.8°C					
Aceite de palma RBD	--	2.8	51		0.03	0.06	22.0	52.82	<0.05	<0.04	<0.06	<0.06	<0.01
Biodiesel de palma antes de neutralización y purificación	--	2.9	50.0		0.13	0.10	--	--	<0.05	1.3	<0.06	<0.06	0.28
Tratamiento con Biosil sin neutralización (pH = 11.0)	1.0	2.0	31.0		0.10	0.20	7.80	18.42	<0.05	1.27	1.3	<0.06	6.38
Biodiesel a pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (hasta que pH =7.73) + Magnesol®	1.0	1.9	28.0		0.09	0.50	11.95	28.47	<0.05	0.56	<0.06	<0.06	0.67
Biodiesel a pH = 11.0 + H ₂ SO ₄ (hasta que pH=7.73) + Biosil	1.0	1.9	28.0		0.10	0.51	14.00	33.44	<0.05	0.47	<0.06	<0.06	0.36

REIVINDICACIONES ESPAÑOL

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un adsorbente, en particular una tierra de blanqueamiento, en donde un material de arcilla que tiene:
 - un área superficial de 180 a 300 m²/g;
 - un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l;
 - en donde por lo menos el 60% del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos 140 Å, por lo menos 40 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, por lo menos 15 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro se forma por poros que tienen un diámetro de > 800 Å; y
 - dicho material de arcilla tiene una estructura amorfa de acuerdo a datos XRD;se activa por un procedimiento de activación.
2. Método de conformidad con la reivindicación 1, en donde al menos del 20 % del volumen total de poro del material de arcilla es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 140 Å.
3. Método de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, en donde al menos el 10 % del volumen total de poro del material de arcilla es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de 75 a 140 Å.
4. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde menos del 40 % del volumen total de poro del material de arcilla es formado por poros que tienen un diámetro de poro de 250 a 800 Å.
5. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos el 12 % del volumen total de poro del material de arcilla es proporcionado por poros que tienen un volumen de poro de menos de 75 Å.

6. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde menos del 80 % del volumen total de poro del material de arcilla es formado por poros que tienen un diámetro de poro de más de 140 Å.
7. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde menos del 60 % del volumen total de poro es formado por poros que tienen un diámetro de poro de al menos 250 Å.
8. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de arcilla contiene aluminio, calculado como Al_2O_3 , en una cantidad de menos de 10 % en peso.
9. Método de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la arcilla es activada contactando el material de arcilla con un ácido.
10. Método de conformidad con la reivindicación 9, en donde el ácido es depositado en la arcilla en una cantidad de 2 a 5 % en peso, calculada como ácido libre de agua y basado en el peso del material de arcilla seco.
11. Método de conformidad con la reivindicación 9, en donde el material de arcilla es lixiviado con el ácido.
12. Método de de conformidad con la reivindicación 11, en donde la cantidad de ácido es seleccionado dentro del rango de 15 a 40 % en peso, calculado como ácido libre de agua y basado en el peso del material de arcilla seco.
13. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 11 o 12, en donde el material de arcilla es separado del ácido después de extracción, lavado, secado y opcionalmente molido.
14. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 9 a 13, en donde el ácido se selecciona del grupo de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido cítrico.

15. Material de arcilla que tiene una estructura amorfa de acuerdo a datos de XRD y que tiene:

- un área superficial de 180 a 300 m²/g;
- un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l;
- en donde al menos 60 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos 140 Å, al menos 40 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, al menos 15 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro, es formado por poros que tienen un diámetro de poro de > 800 Å.

16. Material de arcilla de conformidad con la reivindicación 15, en donde el material de arcilla es activado con ácido y un 10% en peso de una lechada del material de arcilla en agua destilada tiene un pH de < 6.

17. Método para blanquear grasas y/o aceites, en donde:

- se proporciona un aceite crudo derivado de material animal o de plantas;
- el aceite crudo se trata con un material de blanqueamiento que comprende un material de arcilla que tiene:
 - un área superficial de 180 a 300 m²/g;
 - un volumen total de poro de 0.5 a 0.7 ml/l;
 - en donde al menos 60 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de por lo menos 140 Å, al menos 40 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de menos de 250 Å, y al menos 15 % del volumen total de poro es proporcionado por poros que tienen un diámetro de poro de 140 a 250 Å y menos del 20 % del volumen total de poro, es formado por poros que tienen un diámetro de poro de > 800 Å; y
 - dicho material de arcilla teniendo una estructura amorfa de conformidad con datos XRD; y

- el aceite blanqueado se separa del material de blanqueamiento usado.
18. Método de conformidad con la reivindicación 17, en donde el material de arcilla es un material de arcilla activado con un ácido.
 19. Método de conformidad con la reivindicación 18, en donde el ácido se selecciona del grupo de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido cítrico.
 20. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 18 o 19, en donde la cantidad de ácido depositada en el material de arcilla es seleccionado dentro del rango de 2 a 5 % en peso, calculada como ácido libre de agua y basado en el peso del material de arcilla seco.
 21. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 17 a 20, en donde el aceite crudo se selecciona del grupo de aceite de canola, aceite de soya, aceite de colza, aceite de palma, aceite de girasol.
 22. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 17 a 21, en donde el aceite contiene fósforo en una cantidad de menos de 100 ppm.
 23. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 17 a 20, en donde el aceite crudo es trans-esterificado con metanol antes del tratamiento con el material de arcilla.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN A TRAMITE

PCT

PATENTE DE INVENCION

[4]

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [4]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [4]
- ◆ Descripción de la invención [4]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [4]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-058691- -00000-0000

Fecha: 2009-06-05 17:08:05 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

ara 13 No. 27-00 Piso 5,7y10'
Conmutador: 3 82 0840
Fax: 3505220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
URIBE RESTREPO JUAN CARLOS

REFERENCIA	Radicación No.	9 58691
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/009655
	Fecha inicio fase nacional	07/06/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	7113

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

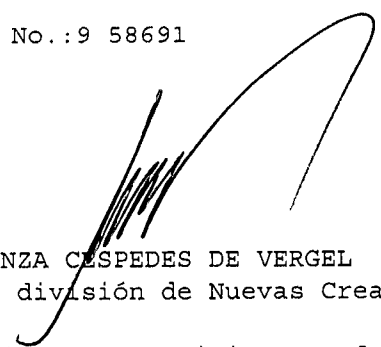
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 58691



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 26 JUN. 2003
jfernand