

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 426**

51 Int. Cl.:

C11B 13/00 (2006.01)

C11B 1/10 (2006.01)

C12F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2016 PCT/US2016/012585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16114983**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2016 E 16702610 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3245278**

54 Título: **Método de separación de aceite**

30 Prioridad:

16.01.2015 US 201562104183 P

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

29.04.2020

73 Titular/es:

**CRODA, INC. (100.0%)
300 Columbus Circle
Edison, NJ 08837-3907, US**

72 Inventor/es:

**WANG, MIN MA;
SUNGAIL, CRAIG MICHAEL y
CHEN, XIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 426 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de separación de aceite

La presente solicitud se relaciona y reclama el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional de EE. UU. N.º 62/104.183, titulada "Method of Separating Oil" (método de separación de aceite) presentada el 16 de enero de 2015.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para separar el aceite de una composición que contiene una emulsión, de preferencia una biomasa, particularmente vinaza ("stillage"), usando un aditivo de separación que es una mezcla de alcoxilatos de éster.

Antecedentes

10 Existe un creciente interés en el uso de bioetanol para complementar los combustibles fósiles como fuente de energía en el transporte. Por ejemplo, el etanol representó el 9% del consumo de gasolina en los EE. UU. en 2009, y el 90% del etanol producido en los EE. UU. en 2009 se produjo usando maíz como materia prima. La mayoría de las plantas productoras de etanol de maíz existentes, y casi exclusivamente todas las plantas productoras de etanol de maíz activas en los últimos años, se conocen como "molinos secos".

15 Una planta de "molino seco" procesa maíz para dar etanol a través de un procedimiento de molienda en seco. El maíz molido se mezcla con agua para formar un puré, y luego, se añade una enzima para convertir el almidón de maíz en azúcar. Le sigue un proceso de fermentación para convertir el azúcar en etanol. El intermedio líquido, llamado "cerveza", se procesa adicionalmente por destilación y se recoge el etanol. El sobrante de la "cerveza" después de la eliminación del etanol se llama "vinaza", que contiene agua, proteínas, nutrientes, fibra y aceite de maíz. La vinaza incluye una fase acuosa y una fase oleosa. El aceite de maíz puede separarse de la vinaza usando una centrífuga y recogerse como un coproducto de mayor valor. Se puede añadir un aditivo de separación en la vinaza para mejorar la separación de la fase oleosa de la fase acuosa y aumentar el rendimiento del aceite de maíz. Las plantas productoras de etanol pueden tratar la vinaza completa de la columna de "cerveza" mediante centrifugación para producir una torta húmeda y vinaza fina, y tratar en forma adicional la corriente de vinaza fina sometiénola a evaporación de efecto múltiple para aumentar el contenido de sólidos y recuperar el destilado para su uso posterior en el procedimiento. A medida que aumenta el contenido de sólidos, la vinaza fina se denomina típicamente "jarabe". El jarabe se combina típicamente con torta húmeda o granos secos de destilería (DDG, por sus siglas en inglés) y se comercializa como alimento para animales.

20 El rendimiento del aceite de maíz a partir de una vinaza depende de muchos factores, tal como la calidad del grano de maíz, el contenido de agua, el tamaño de partícula de los sólidos en la vinaza, la temperatura de procesamiento de la vinaza en la centrífuga y el diseño del equipo de separación. El uso de un aditivo de separación de aceite de maíz está destinado a aumentar el rendimiento del aceite de maíz.

25 El documento WO 2012/128858 de Hercules Incorporated describe el uso de mono-laurato de polioxietileno (20) sorbitano (polisorbato 20), mono-estearato de polioxietileno (20) sorbitano (polisorbato 60) y mono-oleato de polioxietileno (20) sorbitano (polisorbato 80) como aditivos de separación de aceite de maíz. Los aditivos específicos descritos en el documento WO 2012/128858 se basan todos en sorbitano y, aunque se mejora el rendimiento del aceite de maíz obtenido de la vinaza en presencia de dichos aditivos, todavía puede haber una cantidad significativa de aceite de maíz sin recoger, y se descarga sin separar de la vinaza como parte de un producto con menor valor comercial. La composición de la vinaza puede variar considerablemente, al igual que la eficacia de los derivados de sorbitano, ya que la separación del aceite ayuda con diferentes vinazas. Existe la necesidad de aditivos de separación alternativos o mejorados que también sean efectivos con una gama más amplia de vinazas.

30 La presente invención busca ayudar a la recuperación de aceite a partir de una amplia gama de composiciones acuosas, particularmente de diferentes materiales de biomasa, y especialmente de diferentes vinazas.

Compendio de la invención

35 Sorprendentemente, hemos descubierto un método para separar o recuperar aceite que supera o reduce significativamente al menos uno de los problemas antes mencionados. Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para separar aceite de una composición que comprende una emulsión de aceite y agua, que comprende añadir un aditivo de separación a la composición y realizar al menos una etapa de separación de aceite, en donde el aditivo de separación comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en el que el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.

40 La invención también proporciona una vinaza y un producto derivado del mismo que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en el que el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.

La invención proporciona, además, un aditivo de separación que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol

alcoxilado en el que el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.

La invención proporciona, además, el uso de un aditivo de separación que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en el que el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado para separar el aceite de la vinaza.

5 Todas las características descritas en la presente memoria pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores de la invención, en cualquier combinación.

10 La composición que contiene aceite es adecuadamente una biomasa, por lo que generalmente se entiende como materia orgánica cosechada o recolectada de una fuente biológica. La fuente biológica es preferiblemente renovable e incluye materiales vegetales (por ejemplo, biomasa vegetal), materiales animales, materiales microbianos tales como bacterias, hongos y algas, y/o materiales producidos biológicamente. La biomasa normalmente contendrá glicéridos (por ejemplo, tri-, di- y/o monoglicéridos).

15 En una realización preferida, la composición o biomasa es la vinaza, por lo que se entiende un coproducto o subproducto hecho durante la producción de un biocombustible, particularmente cuando se usa maíz como materia prima. El término "vinaza" puede referirse a la vinaza completa, a la vinaza fina o a la vinaza concentrada, tal como solubles condensados de destilería, es decir, jarabe, que se puede producir a partir de corrientes de proceso de biocombustibles, por ejemplo, corrientes de proceso para la producción de bioetanol.

El término "poliol" es bien conocido en la técnica, y se refiere a un alcohol que comprende más de un grupo hidroxilo. Los polioles obtenidos de fuentes naturales se prefieren para su uso en la presente memoria.

20 Cuando un poliol se alcoxila o esterifica, se produce un resto de reacción de poliol que es un radical orgánico derivado del poliol mediante la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno activo, siendo cada átomo de hidrógeno activo de uno de los grupos hidroxilo presentes en el poliol. Dado que el número de grupos hidroxilo en el poliol es equivalente al número de átomos de hidrógeno activo, el número preferido de grupos hidroxilo presentes en el poliol será el mismo que el número preferido de átomos de hidrógeno activo.

25 El poliol definido en la presente memoria no es glicerol y comprende más de 3 átomos de carbono. El poliol es adecuadamente un poliol C4 a C20, preferiblemente un poliol C5 a C15, más preferiblemente un poliol C6 a C10, particularmente un poliol C7 a C9, y especialmente un poliol C8.

El poliol puede ser un azúcar, un alcohol de azúcar y/o un poliglicerol, preferiblemente un azúcar y/o un poliglicerol, y más preferiblemente un azúcar.

30 El azúcar comprende adecuadamente átomos de carbono en el intervalo de 4 a 25, más preferiblemente de 5 a 12, particularmente de 7 a 9, y especialmente 8 átomos de carbono.

El azúcar puede ser un monosacárido, un disacárido, un tetrasacárido y/o un oligo o polisacárido. Los monosacáridos adecuados incluyen glucosa, fructosa y galactosa. Los disacáridos adecuados incluyen sacarosa, maltosa, lactosa, celobiosa, trehalosa y lactulosa. El azúcar comprende preferiblemente, consiste esencialmente en, o consiste en un monosacárido y/o un disacárido, más preferiblemente un disacárido, y particularmente sacarosa.

35 El alcohol de azúcar tiene adecuadamente la fórmula molecular $C_aH_{2a+2}O_a$, en donde el valor "a" está comprendido preferiblemente en el intervalo de 4 a 24, más preferiblemente de 5 a 12, y es particularmente de 6. Los alcoholes de azúcar adecuados incluyen eritritol (4 carbonos), treitol (4 carbonos), arabitol (5 carbonos), xilitol (5 carbonos), ribitol (5 carbonos), manitol (6 carbonos), sorbitol (6 carbonos), galactitol (6 carbonos), fucitol (6 carbonos) y/o iditol (6 carbonos).

40 El alcohol de azúcar puede seleccionarse del grupo que consiste en eritritol, treitol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, fucitol e iditol.

45 El poliglicerol comprende preferiblemente en promedio en el intervalo de 2 a 10, más preferiblemente de 2,5 a 5, particularmente de 3 a 4, y especialmente de 3,4 a 3,6 moléculas de glicerol. El componente graso del éster graso de un poliol alcoxilado y el éster graso de glicerol alcoxilado deriva generalmente de ácidos grasos o derivados de los mismos.

Preferiblemente, los ésteres grasos derivan de ácidos grasos y/o son derivados de los mismos. Los ácidos grasos son preferiblemente ácidos monocarboxílicos y pueden ser lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados. Se prefieren los ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos insaturados pueden ser monoinsaturados, diinsaturados y/o poliinsaturados. Se prefieren los ácidos grasos lineales.

50 Los ácidos grasos tienen adecuadamente al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 10 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 12 átomos de carbono, particularmente al menos 14 átomos de carbono, y especialmente al menos 16 átomos de carbono. Los ácidos grasos tienen preferiblemente 24 átomos de carbono como máximo, más preferiblemente 22 átomos de carbono como máximo, y particularmente 20 átomos de carbono como máximo. Preferiblemente, los ácidos grasos tienen en el intervalo de 6 a 24, más preferiblemente de 14 a 22, y

particularmente de 16 a 20 átomos de carbono.

5 Los ácidos grasos saturados adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en ácido hexanoico (caproico), octanoico (caprílico), noanoico, decanoico (cáprico), undecanoico, dodecanoico (láurico), tridecanoico, tetradecanoico (mirístico), 2-etil hexanoico, trimetilhexanoico, trimetilnonanoico, hexadecanoico (palmítico), octadecanoico (esteárico), isoesteárico, decanoico, y mezclas de los mismos. Los ácidos grasos insaturados adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en ácido oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, y mezclas de los mismos. Los ácidos grasos insaturados pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico y mezclas de los mismos. El ácido oleico es un ácido graso insaturado preferido.

10 Los ácidos grasos son preferiblemente mezclas obtenidas de fuentes naturales, tales como, por ejemplo, ésteres vegetales o animales, particularmente triglicéridos. Se prefieren los ácidos grasos derivados de fuentes vegetales. Las fuentes naturales adecuadas incluyen aquellas seleccionadas del grupo que consiste en aceite de canola, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de pulpa de madera, aceite de almendra de palma, aceite de coco, aceite de colza, aceite de colza alto erúcico, aceite de sebo y mezclas de los mismos. Los ácidos grasos de soja son particularmente preferidos.

15 En una realización preferida, el componente graso del éster graso de un poliol alcoxilado y el componente graso del éster graso de glicerol alcoxilado son los mismos, más preferiblemente ambos derivados de ácidos grasos, que comprenden particularmente, que consisten esencialmente en, o que consisten en, ácidos grasos de soja.

El éster graso de un poliol alcoxilado y/o un éster graso de glicerol alcoxilado son preferiblemente ésteres parciales, es decir, que de preferencia no están completamente esterificados.

20 Para el éster graso de un poliol alcoxilado, la relación entre el número promedio de enlaces éster o cadenas grasas (por ejemplo restos de ácidos grasos) y los grupos hidroxilo originalmente presentes en el poliol se encuentra comprendida adecuadamente en el intervalo de 0,1 a 0,9:1, preferiblemente de 0,2 a 0,8:1, más preferiblemente de 0,3 a 0,7:1, particularmente de 0,4 a 0,6:1, y especialmente de 0,45 a 0,55:1.

25 Preferiblemente, el éster graso de glicerol alcoxilado comprende, en promedio, menos de 3 enlaces éster o cadenas grasas (por ejemplo, restos de ácidos grasos). El éster graso de glicerol alcoxilado comprende adecuadamente en promedio en el intervalo de 1 a 2,5, preferiblemente de 1,2 a 2,0, más preferiblemente de 1,3 a 1,8, particularmente de 1,4 a 1,6, y especialmente de 1,45 a 1,55 enlaces éster (o cadenas grasas).

30 Los grupos de óxido de alquileo del éster graso de un poliol alcoxilado y el éster graso de glicerol alcoxilado están típicamente presentes como cadenas de óxido de polialquileo de la fórmula: $-(C_rH_{2r}O)_n-$ donde n es el número de grupos de óxido de alquileo en la cadena, r es 2, 3 o 4, preferiblemente 2 o 3, es decir, un grupo etilenoxi ($-C_2H_4O-$) o propilenoxi ($-C_3H_6O-$). Preferiblemente, el éster graso de un poliol alcoxilado y/o un éster graso de glicerol alcoxilado comprende una cadena de óxido de polialquileo. Puede haber diferentes grupos de óxido de alquileo a lo largo de las cadenas de óxido de polialquileo. Preferiblemente, es deseable que la cadena sea una cadena de óxido de etileno homopolimérico. Sin embargo, la cadena puede ser una cadena homopolimérica de restos de óxido de propileno o una cadena de copolímero en bloque o aleatorio que contiene restos de óxido de etileno y de óxido de propileno.

35 Cuando se usan cadenas copoliméricas de unidades de óxido de etileno y propileno, la proporción molar de unidades de óxido de etileno usadas es adecuadamente al menos 50% mol, preferiblemente al menos 70% mol, más preferiblemente al menos 80% mol, y particularmente al menos 90% mol. El número promedio de grupos de óxido de alquileo en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de un poliol alcoxilado y/o éster graso de glicerol alcoxilado, es decir, el valor de cada parámetro n, está adecuadamente en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 15, más preferiblemente de 5 a 12, particularmente de 7 a 10, y especialmente de 8 a 9. El valor del índice n es un valor promedio, que incluye variación estadística en la longitud de la cadena.

45 En una realización preferida, la relación entre el número promedio de grupos de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de un poliol alcoxilado y el número promedio de grupos de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de glicerol alcoxilado está comprendida adecuadamente en el intervalo de 0,3 a 3:1, preferiblemente de 0,5 a 2:1, más preferiblemente de 0,8 a 1,2:1, particularmente de 0,9 a 1,1:1, y especialmente de 1:1.

50 El número total de grupos de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de un poliol alcoxilado (es decir, el número promedio de grupos de óxido de alquileo en las cadenas (parámetro n) por el número de cadenas) está comprendido adecuadamente en el intervalo de 20 a 120, preferiblemente de 40 a 90, más preferiblemente de 50 a 80, particularmente de 55 a 75, y especialmente de 60 a 70.

55 El número total de grupos de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de glicerol alcoxilado (es decir, el número promedio de grupos de óxido de alquileo en cada cadena (parámetro n) por el número de cadenas) está comprendido adecuadamente en el intervalo de 6 a 40, preferiblemente de 12 a 35, más preferiblemente de 18 a 30, particularmente de 20 a 28, y especialmente de 22 a 26.

En una realización preferida, la relación entre el número total de grupos de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo del éster graso de un poliol alcoxilado y el número total de grupos

de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, en las cadenas de óxido de polialquileo de éster graso de glicerol alcoxilado, está comprendida adecuadamente en el intervalo de 1 a 5:1, preferiblemente de 2 a 3,5:1, más preferiblemente de 2,3 a 3,0:1, particularmente de 2,5 a 2,8:1, y especialmente de 2,6 a 2,7:1.

5 El aditivo de separación usado en la presente memoria comprende preferiblemente en el intervalo del 20 al 60% en peso, más preferiblemente del 30 al 50% en peso, particularmente del 35 al 43% en peso, y especialmente del 38 al 40% en peso de éster graso de un poliol alcoxilado, basado en el peso total del aditivo de separación.

El aditivo de separación usado en la presente memoria comprende preferiblemente el intervalo del 25 al 65% en peso, más preferiblemente del 35 al 55% en peso, particularmente del 40 al 50% en peso, y especialmente del 44 al 46% en peso de éster graso de glicerol alcoxilado, basado en el peso total del aditivo de separación.

10 La relación en peso entre el éster graso de un poliol alcoxilado y el éster graso de glicerol alcoxilado en el aditivo de separación está comprendida adecuadamente en el intervalo de 0,3 a 3:1, preferiblemente de 0,5 a 1,8:1, más preferiblemente de 0,6 a 1,2:1, particularmente de 0,8 a 0,95:1, y especialmente de 0,85 a 0,9:1.

15 El éster graso de un poliol alcoxilado y el éster graso de glicerol alcoxilado usados en la presente memoria pueden producirse por separado de una manera convencional, y luego, mezclarse juntos en la proporción requerida para formar la composición aditiva de separación. El procedimiento, por ejemplo, puede comprender, en primer lugar, la alcoxilación del poliol o del glicerol mediante técnicas bien conocidas en la materia, por ejemplo haciéndolo reaccionar con las cantidades requeridas de óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno.

20 La segunda etapa del procedimiento puede comprender hacer reaccionar el resto de poliol alcoxilado o el resto de glicerol alcoxilado con un ácido graso o un derivado del mismo. La reacción directa entre el ácido graso y el precursor alcoxilado puede llevarse a cabo con o sin catalizadores, calentando preferiblemente a una temperatura superior a 100°C, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 250°C. La síntesis que hace uso de derivados generalmente reactivos será posible en condiciones más moderadas, por ejemplo, usando ésteres de ácidos grasos inferiores, cloruros de ácidos grasos y/o sus respectivos anhídridos. La purificación del producto de reacción generalmente no es necesaria, pero se puede llevar a cabo si se desea. En general, la reacción de alcoxilación reemplazará todos los átomos de hidrógeno activos en la molécula de poliol o glicerol. Sin embargo, la reacción en un sitio particular puede restringirse o evitarse mediante un impedimento estérico o una protección adecuada. Los grupos hidroxilo de terminación de las cadenas de óxido de polialquileo en los compuestos resultantes están entonces disponibles para reaccionar con compuestos de acilo para formar enlaces éster.

30 En una realización preferida, tanto el éster graso de un poliol alcoxilado como el éster graso de glicerol alcoxilado se producen juntos en un proceso de transesterificación/alcoxilación, más preferiblemente cuando se usa un poliol y un triglicérido como material de partida. Preferiblemente, el aditivo de separación se puede obtener por alcoxilación de una mezcla de un poliol y un triglicérido. El poliol (por ejemplo, sacarosa) y el triglicérido (por ejemplo, aceite de soja) se pueden cargar en el recipiente de un reactor junto con un catalizador base (como NaOH o KOH, normalmente en solución acuosa a niveles activos de 40 a 50%). Con agitación activa, el recipiente de reacción se calienta preferiblemente a aproximadamente 100°C y se aplica un vacío para eliminar el agua. Después de purgar con nitrógeno, el recipiente de reacción se calienta preferiblemente a aproximadamente 140°C, y el óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno, se introduce gradualmente en el recipiente de reacción. La adición de óxido de alquileo, preferiblemente de etileno, puede llevar de aproximadamente 3 a 6 horas, y hasta 20 horas para completarse a 140 a 155°C. Pueden requerirse de 3 a 6 horas adicionales para completar la reacción.

40 El aditivo de separación también puede comprender una cantidad de éster graso alcoxilado, preferiblemente etoxilado, que puede formarse durante la síntesis del éster graso de un poliol alcoxilado y/o un éster graso de glicerol alcoxilado. El éster graso alcoxilado puede ser un monoéster, un diéster o una mezcla de los mismos.

45 El componente graso del éster graso alcoxilado puede ser igual o diferente del componente graso del éster graso de un poliol alcoxilado y/o un éster graso de glicerol alcoxilado. En una realización preferida, el componente graso del éster graso alcoxilado es el mismo que el componente graso tanto del éster graso de un poliol alcoxilado como del éster graso de glicerol alcoxilado, derivado más preferiblemente de ácidos grasos de soja.

La composición de aditivo de separación comprende preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 15% en peso, más preferiblemente de 3 a 12% en peso, particularmente de 5 a 10% en peso, y particularmente de 7 a 9% en peso de éster graso alcoxilado, basado en el peso total del aditivo de separación.

50 La composición aditiva de separación también puede comprender una cantidad de glicerol alcoxilado, preferiblemente etoxilado. El aditivo de separación comprende preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 1 a 8% en peso, particularmente de 4 a 6% en peso, y particularmente de 4,5 a 5,5% en peso de glicerol alcoxilado, basado en el peso total del aditivo de separación.

55 La composición aditiva de separación también puede comprender una cantidad de óxido de polialquileo, preferiblemente de polietileno. El aditivo de separación comprende preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso, particularmente del 2 al 3% en peso, y particularmente del 2,5 al 3,5% en peso de óxido de polialquileo, basado en el peso total del aditivo de separación.

5 El aditivo de separación tiene preferiblemente un índice de hidroxilo (medido como se describe en la presente memoria) en el intervalo de 55 a 120, más preferiblemente de 70 a 105, particularmente de 80 a 95, y especialmente de 85 a 90 mg de KOH/g; un valor de acidez (medido como se describe en la presente memoria) preferiblemente de menos de 3, más preferiblemente de menos de 1, particularmente de menos de 0,8 y especialmente de menos de 0,7 mg de KOH/g; y/o un valor de saponificación (medido como se describe en la presente memoria) en el intervalo de 50 a 115, más preferiblemente de 65 a 100, particularmente de 75 a 90, y especialmente de 80 a 85 mg de KOH/g.

10 El aditivo de separación tiene adecuadamente un valor HLB (calculado usando el método de Griffin como es bien conocido en la técnica) en el intervalo de 11 a 15, preferiblemente de 12 a 14, más preferiblemente de 12,2 a 13,6, particularmente de 12,6 a 13,4, y especialmente de 12,8 a 13,2 .

10 El aditivo de separación es preferiblemente líquido a 25°C, más preferiblemente también líquido a 20°C, particularmente también líquido a 15°C, y especialmente también líquido a 10°C.

15 Preferiblemente, el aditivo de separación es aceptable para el consumo animal. Esto puede ser necesario porque la composición tratada con el aditivo de separación y/o los componentes separados del mismo pueden usarse para consumo animal. Por ejemplo, la vinaza tratada puede usarse en la producción de granos secos de destilería (DDG) o granos secos de destilería con solubles (DDGS, por sus siglas en inglés). Los DDG o DDGS pueden usarse como alimento para animales. Preferiblemente, el aditivo de separación es aceptable para el consumo animal. El aditivo de separación puede ser generalmente reconocido como seguro (GRAS, por sus siglas en inglés). El requisito de que el aditivo de separación sea aceptable para el consumo animal también puede influir en la concentración de aditivo que se puede añadir a la composición, preferiblemente la vinaza. Esto se debe a que normalmente habrá un límite de concentración superior especificado para la presencia del aditivo de separación en el alimento para animales, de modo que sea aceptable para el consumo animal. Este límite de concentración superior puede determinar la concentración máxima del aditivo de separación que se puede añadir a la vinaza. Para que sea generalmente reconocido como seguro (GRAS), la concentración máxima de aditivo de separación que se puede añadir a la composición puede ser de 1.000 ppm en peso. Si la concentración máxima de aditivo de separación en la composición se determina por la presencia del aditivo en el alimento para animales, entonces se preferirá un aditivo con un rendimiento de separación más alto para aumentar el rendimiento del aceite.

30 El aditivo de separación puede añadirse a la composición, preferiblemente la vinaza en una dosis de como máximo 4.000 partes por millón (ppm) de aditivo de separación en función del peso de la composición. El aditivo de separación se puede añadir en una dosis de 3.000 ppm como máximo, preferiblemente de 2.000 ppm como máximo, más preferiblemente de 1.500 ppm como máximo, particularmente de 1.000 ppm como máximo, y especialmente de 800 ppm como máximo. El aditivo de separación se puede añadir en una dosis de al menos 50 ppm, preferiblemente al menos 100 ppm, más preferiblemente al menos 200 ppm, y particularmente al menos 300 ppm.

35 El aditivo de separación se puede añadir en una dosis de 1.000 ppm como máximo para satisfacer los requisitos para ser GRAS. Preferiblemente, el aditivo de separación se añade a una velocidad de dosificación de al menos 50 ppm y de 1.000 ppm como máximo basado en el peso de la composición, preferiblemente vinaza.

En general, las etapas de procedimiento en la producción de etanol que incluyen la destilación que separa el etanol de la vinaza completa y las etapas del procedimiento se conocen como pasos del procedimiento "back-end". Un flujo de procedimiento típico para las etapas del procedimiento "back-end" puede incluir:

1. Destilación para separar el etanol de la vinaza completa;
- 40 2. Centrifugación de la vinaza completa para producir vinaza fina y torta húmeda;
3. Evaporación de la vinaza fina para producir vapor y jarabe (vinaza fina deshidratada); y
4. Secado del jarabe para producir DDGS.

El procedimiento de producción de etanol puede ser un procedimiento de producción de maíz a etanol Delta T o ICM.

45 El método de la presente invención puede usarse con vinaza completa, vinaza fina o jarabe. Preferiblemente, el aditivo de separación se añade a una vinaza completa o a una vinaza fina. La vinaza típicamente comprende fibra, proteína, lípidos y levadura. La fase oleosa de la vinaza puede incluir triglicéridos.

La operación de separación en el método de la invención puede comprender una o más de una operación de centrifugación, una operación de evaporación y una operación de secado.

50 Preferiblemente, la operación de separación incluye centrifugación, y el aditivo de separación se añade a la vinaza antes o durante la centrifugación. Preferiblemente, el aditivo de separación se añade a la vinaza antes de que se produzca la centrifugación. El aditivo de separación se puede añadir después de que la mayor parte del etanol se haya eliminado por destilación y antes de la centrifugación.

La centrifugación puede producirse durante al menos un minuto, preferiblemente al menos dos minutos, más preferiblemente al menos 3 minutos. La centrifugación puede producirse durante hasta 15 minutos, preferiblemente

hasta 10 minutos, más preferiblemente hasta 6 minutos.

5 El tiempo entre el añadido del aditivo de separación a la vinaza y la separación de la fase oleosa de la vinaza puede ser de al menos treinta segundos, preferiblemente de al menos un minuto, más preferiblemente de al menos dos minutos, y particularmente de al menos 3 minutos. El tiempo entre el añadido del aditivo de separación a la vinaza y la separación de la fase oleosa de la vinaza puede ser de hasta 24 horas, preferiblemente de hasta 12 horas, más preferiblemente de hasta 4 horas, y particularmente de hasta 1 hora. El tiempo entre el añadido del aditivo de separación a la vinaza y la separación de la fase oleosa de la vinaza puede ser de hasta 45 minutos, preferiblemente de hasta 30 minutos, más preferiblemente de hasta 15 minutos, y particularmente de hasta 10 minutos.

10 El método de acuerdo con la presente invención puede realizarse por encima de la temperatura ambiente. El método puede realizarse a una temperatura de al menos 30°C, preferiblemente de al menos 50°C, más preferiblemente de al menos 70°C. El método puede realizarse a una temperatura de 95°C, como máximo, preferiblemente de 90°C como máximo. Si el método se realiza a una temperatura más alta, la fase oleosa y la fase acuosa de la composición pueden separarse más rápidamente. El aditivo de separación puede bajar ventajosamente la temperatura requerida para lograr una cantidad predeterminada de separación aumentando la cantidad de la fase oleosa que se separa en un tiempo predeterminado sin requerir una temperatura más alta. Esto puede reducir la cantidad de energía térmica (y, por lo tanto, el coste) que se requiere para la operación de separación.

15 El método de la presente invención puede aumentar la cantidad de la fase oleosa separada de la composición, preferiblemente la vinaza, cuando se compara con un método de separación en el que no se usa aditivo de separación. La separación de una mayor cantidad de la fase oleosa de la vinaza puede mejorar el rendimiento de aceite de maíz del procedimiento. La separación de una mayor cantidad de la fase oleosa de la vinaza también puede reducir la cantidad de depósitos oleosos en el equipo del procedimiento de vinaza corriente abajo de la separación. Esto puede reducir la necesidad de limpiar el equipo y, por lo tanto, puede reducir la cantidad de tiempo de inactividad requerido para el mantenimiento del equipo.

20 Además, el aceite, preferiblemente el aceite de maíz, recuperado usando el método de la presente invención puede ser de mejor calidad. El aceite recuperado puede tener un contenido de sólidos más bajo o un contenido de agua más bajo que el aceite recuperado sin usar el aditivo de separación de la presente invención.

25 Tal como se muestra en los ejemplos a continuación, el aditivo de separación puede funcionar mejor que una cantidad equivalente en peso de polisorbato 80. Debe entenderse que un mejor rendimiento en este contexto significa que una mayor parte de la fase oleosa está separada por el aditivo de separación de una cantidad equivalente de vinaza en una operación de separación equivalente que por una cantidad equivalente en peso de polisorbato 80.

30 Una cantidad predeterminada del aditivo de separación puede permitir que se separe al menos un 10% más de la fase oleosa de una composición, preferiblemente de vinaza, que una cantidad equivalente en peso de polisorbato 80 en condiciones de separación equivalentes. Preferiblemente, el aditivo de separación puede permitir que al menos un 15% adicional de la fase oleosa se separe de la composición, preferiblemente de vinaza, que una cantidad equivalente en peso de polisorbato 80, más preferiblemente al menos un 20% adicional, y particularmente al menos un 30% adicional. El aditivo de separación puede permitir que se separe como máximo un 100% adicional de la fase oleosa que una cantidad equivalente en peso de polisorbato 80, preferiblemente como máximo un 90% adicional, más preferiblemente como máximo un 70% adicional. El aumento en la separación de la fase oleosa se puede medir en volumen.

35 La cantidad predeterminada puede ser de 1.000 ppm como máximo, preferiblemente es de 400 ppm de aditivo de separación en función del peso de la composición, preferiblemente la vinaza.

Todas las características descritas en la presente memoria pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores de la invención, en cualquier combinación. Además, toda cantidad superior o inferior o límite de intervalo usado en la presente memoria puede combinarse independientemente.

40 En esta memoria, se usaron los siguientes métodos de prueba:

i) Separación de aceite de maíz

45 Se almacenaron en un refrigerador, muestras de vinaza fina obtenidas de plantas productoras de etanol de maíz para evitar que se estropearan. Antes de la prueba, se sacó una muestra de vinaza del refrigerador y se calentó a 82°C en un horno. Se añadieron 40 ml de la muestra de vinaza precalentada en un tubo de centrifuga de 50 ml, y se añadieron 400 ppm de aditivo de separación a la muestra. La muestra se centrifugó a 7.000 rpm durante 3 minutos. La altura de la capa de aceite transparente se midió (en mm) con una regla.

ii) Índice de acidez

Se determinó el índice de acidez del aditivo de separación mediante la norma ASTM D1980-87 (Método de prueba normalizado para el índice de acidez de ácidos grasos y ácidos grasos polimerizados).

iii) Índice de hidroxilo

Se midió el índice de hidroxilo del aditivo de separación mediante la norma ASTM D1957-86 (Método de prueba normalizado para el índice de hidroxilo de aceites grasos y ácidos).

iv) Valor de saponificación

5 Se midió el valor de saponificación del aditivo de separación mediante la norma ASTM D5558 (Método de prueba normalizado para grasas vegetales y animales).

v) Composición química

10 Se determinó la composición química del aditivo de separación por espectroscopia de masas Maldi. Se prepararon tres soluciones. Una contenía la muestra del aditivo de separación en cloroformo a una concentración en volumen del 1%. La segunda contenía ditranol, una matriz común usada para la espectrometría de masas MALDI, disuelta en cloroformo a una concentración en volumen del 1%. La tercera contenía bromuro de potasio disuelto en metanol a una concentración en volumen del 1%. Se combinaron porciones de las tres soluciones en proporciones de volumen de 100 partes de solución de matriz, 20 partes de solución de muestra y 1 parte de solución de bromuro de potasio. Se detectó una muestra de un microlitro de esta mezcla en una placa MALDI, sobre la cual se secó inmediatamente. Se obtuvo el espectro MALDI usando un espectrómetro de masas MALDI de velocidad Bruker modelo Autoflex, operado en modo reflector. Inmediatamente antes de la recolección del espectro de la muestra, se calibró la escala de masa del instrumento usando una mezcla de péptidos proporcionados por Bruker para este propósito. Se importó el espectro en el programa de análisis de datos Polymerix™ (Versión 3.0.0) de Sierra Analytics, Inc. Se asignaron valores máximos en función del conocimiento de la química de la reacción y el mejor ajuste a los datos.

20 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Se produjo una mezcla de un éster graso de sacarosa alcoxilada y un éster graso de glicerol alcoxilado en un recipiente de procesamiento usando los materiales enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Materia prima	Peso (g)	Relación molar	% en peso
Sacarosa (molida conjuntamente con estearato de potasio al 14,5%)	92,5	1,0	5,8
Aceite de soja (de Cargill)	552,5	2,7	35,0
Óxido de etileno	934,0	92	59,2
Total	1578		100,0
KOH (45%)	2,0		~ 0,07
H ₃ PO ₄	2,0		

25 Procedimiento de reacción:

i) Se añadieron el aceite de soja y el catalizador (potasa cáustica, 45%) en un reactor Parr presurizado de 2 litros, limpio y seco, a temperatura ambiente.

ii) Se calentó el reactor lentamente a 100°C con agitación y barrido con nitrógeno.

iii) A medida que aumentaba la temperatura, se aplicó vacío para eliminar el agua.

30 iv) Una vez que el agua residual se redujo a menos del 0,2% en un intervalo de temperatura de 90 a 100°C, se añadió la sacarosa (molida conjuntamente con estearato de potasio al 14,5%).

v) Con agitación, se purgó la mezcla de reacción con nitrógeno y la temperatura del reactor aumentó a 130°C.

vi) Se alimentó el óxido de etileno en el reactor en el intervalo de temperatura de 130 a 150°C. Se controló la velocidad de alimentación del óxido de etileno de modo que la presión del reactor no excediera los 50 psig.

vii) Una vez que se había añadido todo el óxido de etileno, se dejó que la presión del reactor disminuyera en el intervalo de temperatura de reacción de 140 a 150°C. Después de que la caída de presión alcanzó una velocidad baja constante, la reacción continuó durante otras 2 horas.

5 viii) Se aplicó vacío gradualmente a 20 torr o menos para eliminar cualquier óxido de etileno sin reaccionar. La temperatura del reactor y el vacío se mantuvieron durante otras 1-2 horas.

ix) Se dejó enfriar la temperatura del reactor de 60 a 65°C, se neutralizó el producto con ácido fosfórico y se descargó el producto de reacción. El producto de reacción tenía un índice de acidez de 0,6 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 87,6 mg de KOH/g y un valor de saponificación de 82,1 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

10 Se usó el producto hecho en el Ejemplo 1 como un aditivo de separación en la prueba de separación de aceite de maíz descrita en la presente memoria usando una muestra de vinaza de diferentes plantas productoras de etanol de maíz. Se trataron 5 muestras de 3 vinazas (Vinazas A, B y C) y se midió la altura de la capa de aceite transparente (que indica el rendimiento de separación) en milímetros (mm) para cada muestra. Se calculó la altura promedio. Los resultados son mostrados en la Tabla 2. La Vinaza A, la Vinaza B y la Vinaza C son vinazas representativas de
15 diferentes tipos de maíz en diferentes momentos de cosecha.

Tabla 2

Muestra N.º	1	2	3	4	5	Promedio (mm)
Vinaza A	3	5	5	4	4	4,2
Vinaza B	5	5	5	5	5	5
Vinaza C	5	5	5	5	5	5

Ejemplo 3

20 Este es un ejemplo comparativo que se no encuentra de acuerdo con la presente invención. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se usó polisorbato 80 como aditivo de separación en lugar del producto hecho en el Ejemplo 1. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra N.º	Promedio (mm)
Vinaza A	5,4
Vinaza B	1
Vinaza C	3

Los ejemplos anteriores ilustran las propiedades mejoradas de un aditivo de separación y su uso, de acuerdo con la presente invención.

25 Debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores, que se describen solo a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para separar aceite de una composición que comprende una emulsión de aceite y agua, que comprende añadir un aditivo de separación a la composición y realizar al menos una etapa de separación de aceite, en donde el aditivo de separación comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en el que el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.
- 2.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliol es un azúcar.
- 3.** El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el azúcar es sacarosa.
- 4.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los ésteres grasos derivan de ácidos grasos y/o son derivados de los mismos.
- 10 **5.** El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los ácidos grasos comprenden ácidos grasos de soja.
- 6.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, en donde la composición de los restos de ácidos grasos del éster graso de un poliol alcoxilado es la misma que la de los restos de ácido graso del éster graso de glicerol alcoxilado.
- 15 **7.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de separación se puede obtener por alcoxilación de una mezcla de un poliol y un triglicérido.
- 8.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación entre el número de enlaces éster en el éster graso de un poliol alcoxilado y los grupos hidroxilo presentes en el material de partida de poliol es de 0,3 a 0,7:1.
- 20 **9.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster graso de glicerol alcoxilado comprende de 1,3 a 1,8 enlaces éster.
- 10.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster graso de un poliol alcoxilado comprende una cadena de óxido de polialquileno y en donde el número total de grupos óxido de alquileno en las cadenas de óxido de polialquileno del éster graso de un poliol alcoxilado es de 40 a 90.
- 25 **11.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster graso de glicerol alcoxilado comprende una cadena de óxido de polialquileno y en donde el número total de grupos óxido de alquileno en las cadenas de óxido de polialquileno del éster graso de glicerol alcoxilado es de 12 a 35.
- 12.** Una vinaza y un producto derivado de la misma, que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en donde el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.
- 30 **13.** Un aditivo de separación que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado en donde el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado.
- 14.** El aditivo de separación de acuerdo con la reivindicación 13, que se puede obtener por alcoxilación de una mezcla de un poliol y un triglicérido.
- 35 **15.** El uso de un aditivo de separación que comprende una mezcla de un éster graso de un poliol alcoxilado, en donde el poliol comprende más de 3 átomos de carbono y un éster graso de glicerol alcoxilado para separar el aceite de la vinaza.