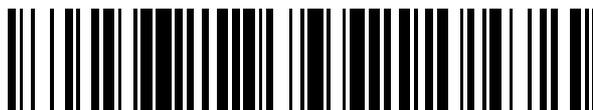


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 956**

51 Int. Cl.:

**C12P 7/56** (2006.01)

**C12P 7/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08834523 .6**

96 Fecha de presentación: **24.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2195441**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE FERMENTACIÓN Y EXTRACCIÓN CON AMINAS ALQUILADAS.**

30 Prioridad:  
**24.09.2007 DE 102007045701**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.12.2011**

73 Titular/es:  
**UHDE GMBH  
FRIEDRICH-UHDE-STRASSE 15  
44141 DORTMUND, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHULZE, Joachim;  
WASSERSCHEID, Peter;  
BÖSMANN, Andreas y  
TIETZ, Wolfgang**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 370 956 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

Obtención de ácido láctico mediante fermentación y extracción con aminas alquiladas

5 La producción de ácido láctico a partir de materiales que contienen hidratos de carbono mediante fermentación cobra cada vez más importancia. El ácido láctico es un producto intermedio no contaminante para la producción de  
 10 limpiadores, jabones líquidos, descalcificadores y adyuvantes textiles. El interés en el ácido láctico ha crecido aún más en los últimos tiempos, debido a que la forma polimérica del ácido láctico, la polilactida, es compostable. La polilactida o poli(ácido láctico) se aplica como plástico biológicamente degradable y bien tolerado en la industria alimentaria, en la cosmética y en la técnica médica. Encuentran particular interés bolsas de lámina de poli(ácido láctico) compostable, debido que las bolsas de plástico convencional no se degradan en el medio ambiente y por tanto representan un gran impacto ambiental. Las bolsas de plástico de poli(ácido láctico) son por el contrario biológicamente degradables y por tanto son una alternativa no contaminante a las bolsas de plástico convencional.

15 El material de partida para la producción de ácido láctico es un material que contiene hidratos de carbono, que se convierte en ácido láctico mediante la reacción con microorganismos adecuados para ello. Bacterias adecuadas para ello son por ejemplo bacterias de ácido láctico de la cepa de los *Lactobacillaceae*, pero también microorganismos de la cepa de los *Saccharomyces* o *Rhizopus*. Según la cepa utilizada de los microorganismos se obtiene o bien el enantiómero levógiro o el enantiómero dextrógiro del ácido láctico. De este modo, con el uso de *Lactobacillus bulgaris* se obtiene exclusivamente el enantiómero levógiro, el ácido láctico D(-). Con el uso de otra cepa bacteriana, *Lactobacillus casei*, se obtiene por el contrario exclusivamente la otra forma enantiomérica, el ácido láctico L(+).

20 Durante la transformación fermentativa de hidratos de carbono para dar ácido láctico el valor de pH de la disolución de fermentación se reduce mediante la generación del ácido. A mayor concentración de ácido láctico el valor de pH puede reducirse hasta valores de hasta 2,0. Si el ácido se encuentra en concentración equimolar con la sal, entonces el valor de pH de la disolución asciende a 3,86, lo que corresponde al valor de  $pK_a$  del ácido láctico (25 °C). Algunas cepas bacterianas pueden producir ácido láctico a un valor de pH inferior, sin embargo la mayoría de las cepas necesitan un valor de pH mayor para la producción de ácido láctico. Por este motivo, a la disolución de fermentación se le añade habitualmente una sal básica durante la producción del ácido láctico, que aumenta el valor de pH hasta valores de alrededor de 5,0 o superior. En el caso de la sal básica se trata con frecuencia de sales de calcio básicas, que con el ácido láctico que se genera forman sales de calcio poco solubles.

30 La sal de calcio que se genera, debido a la escasa solubilidad, puede separarse fácilmente a partir del procedimiento de fermentación. Para la obtención del ácido láctico se acidifica la sal de calcio aislada con un ácido mineral, liberándose el ácido láctico y precipitando la sal de calcio del ácido mineral. Con el uso de ácido sulfúrico como ácido mineral se obtiene sulfato de calcio poco soluble, que puede eliminarse fácilmente mediante filtración a partir del procedimiento.

35 Pero, el ácido láctico puede eliminarse también mediante extracción a partir de la disolución de ácido láctico. Aunque el ácido láctico es muy hidrófilo y por eso mismo no puede separarse fácilmente a partir de una disolución acuosa, hay algunos disolventes que son adecuados para la extracción de ácido láctico a partir de un medio acuoso. Disolventes usados para este fin con particular frecuencia son fosfatos de triálquilo u óxidos de triálquifosfina, que forman con agua un sistema de dos fases y pueden disolver correctamente el ácido láctico debido a un coeficiente de reparto suficientemente grande. Disolventes usados con frecuencia son también tri-n-alkilaminas, que extraen el  
 40 ácido láctico del agua.

45 Es posible usar amina para la extracción de una sal del ácido láctico, utilizándose como sal de ácido láctico preferentemente un lactato de amonio o un lactato de alquilamonio. El documento WO 2006/124633 A1 describe un procedimiento para la producción de lactato de calcio mediante fermentación en el que al lactato de calcio se le intercambia el catión mediante reacción con amoníaco o una alquilamina y dióxido de carbono o un equivalente del mismo, de modo que se obtiene un lactato de amonio o un lactato de alquilamonio. Éste se extrae con un disolvente orgánico, calentándose después el producto extraído. De este modo se libera el ácido láctico que puede purificarse entonces mediante extracción con agua o mediante destilación. Alternativamente es posible, partir de lactato de amonio en lugar de lactato de calcio, mediante lo cual se suprime la etapa de intercambio de cationes.

50 También se ha investigado ya la extracción directa de ácidos hidroxicarboxílicos a partir de procedimientos de fermentación. Esto funciona cuando se usa un disolvente que no es tóxico para las cepas bacterianas productoras de ácido láctico y cuando el valor de pH de la disolución de fermentación se ajusta a un valor de pH que ha de ajustarse de forma precisa. Hano *et al.* en la publicación Bioseparation 3, 321-326, 1993 informan sobre una extracción que se realiza durante la fermentación a un valor de pH de  $pH = 5$  con di-n-octilamina como disolvente. Con una realización de la extracción tras la fermentación puede extraerse el ácido láctico con una combinación de disolventes de di-n-octilamina y hexano a un valor de pH de  $pH = 2$  a 2,5. Para la eliminación del disolvente del ácido láctico se provee de amoníaco el disolvente antes de la separación destilativa.

Estos procedimientos ofrecen la ventaja de un manejo más sencillo con respecto a la producción convencional de ácido láctico sobre el lactato de calcio. Dado que durante la producción no precipita sal de calcio poco soluble, que

deba separarse y eliminarse de forma costosa de la disolución mediante filtración, el coste de aparatos es considerablemente menor. Se supone que para la extracción y la fermentación se encuentran valores de pH óptimos y que está presente un disolvente adecuado, que no es tóxico frente a las cepas bacterianas productoras de ácido láctico, que forma un sistema de dos fases con agua y que también tiene un poder de extracción suficientemente grande para el ácido láctico.

Aunque una destilación extractiva es técnicamente más sencilla de realizar que un aislamiento a través de la sal de calcio, tiene la desventaja de que, por los motivos mencionados, no siempre se encuentra disponible una combinación de disolventes adecuada. Además, puede darse que el disolvente extraiga consigo una parte de los hidratos de carbono, lo que conduce a un empeoramiento del rendimiento del procedimiento global y dificulta el aislamiento del producto. Además, con frecuencia son necesarios varios ciclos de extracción, para separar el ácido láctico completamente del medio de fermentación acuoso. Para la extracción son necesarias mezclas de disolventes según el procedimiento de fermentación que según la formación de fases es costoso separar de la fase acuosa.

El documento WO 95/24496 da a conocer un procedimiento para la obtención de ácido láctico a partir de una disolución de alimentación de lactato, combinándose en una etapa de extracción la disolución de alimentación de lactato, que tiene un valor de pH desde 4 hasta 14, con un agente de extracción. El agente de extracción debe ser a este respecto una trialkilamina no miscible con agua con en total al menos 18 átomos de carbono. Esto se produce en presencia de dióxido de carbono con una presión parcial de cómo mínimo  $345 \times 10^3$  Pa. De este modo se forma una fase acuosa y una fase orgánica, conteniendo la última fase el ácido láctico y el agente de extracción realizándose en una última etapa la separación del ácido láctico de la fase orgánica.

El objetivo es proporcionar un procedimiento de producción y de extracción combinado para el ácido láctico a partir de un reactor de fermentación. El valor de pH de la disolución de fermentación durante la extracción se encontrará preferentemente por debajo del valor de  $pK_s$  del ácido láctico. La separación y la regeneración del producto extraído serán sencillas desde el punto de vista de la técnica del procedimiento y proporcionarán el ácido láctico con mayor pureza y rendimiento. El disolvente usado se utilizará sin componentes asociados y formará con agua una mezcla de dos fases. La obtención de ácido láctico según la invención posibilitará además la sencilla integración de una etapa de procedimiento con la que puedan producirse oligo- o polilactidas.

La invención soluciona el objetivo mediante un procedimiento de extracción con n-trioctilamina lineal (TOA) u otra amina adecuada como disolvente. La n-trioctilamina tiene en el diagrama de fases un intervalo de mezcla con agua, por lo que manteniendo una razón de mezcla determinada puede separarse fácilmente de la misma con un dispositivo de separación de fases. El lactato formado a partir del ácido láctico es asimismo líquido, presenta en el diagrama de fases un intervalo de mezcla con agua y puede asimismo separarse fácilmente del agua y de la amina de partida. El lactato puede fraccionarse fácilmente mediante la acción de calor, de modo que con una destilación del lactato de amonio formado puede obtenerse fácilmente ácido láctico. No se necesitan disolventes adicionales para ajustar la propiedad correcta del disolvente.

La invención soluciona el objetivo especialmente mediante un procedimiento para la producción de ácido láctico a partir de materiales de partida que contienen hidratos de carbono mediante al menos una etapa de procedimiento fermentativa, y se caracteriza porque

- se hace reaccionar un material de partida que contiene hidratos de carbono en una primera etapa de proceso de fermentación en un reactor de fermentación, a una temperatura de desde 20 °C hasta 60 °C, un valor de pH de 2 - 4 y en presencia de medios nutrientes que contienen nitrógeno, mediante la acción de microorganismos con amoniaco para dar una disolución que contiene lactato de amonio, y
- la disolución que contiene lactato de amonio así obtenida en una etapa de proceso posterior de extracción se provee de un ácido sulfúrico o ácido fosfórico y de una amina alquilada, reduciéndose el valor de pH antes de la extracción hasta un valor por debajo del valor de  $pK_a$  del ácido láctico, y
- se mezcla o agita bien la mezcla así obtenida, y de este modo mediante extracción se obtiene una mezcla de tres fases, estando constituida la primera fase principalmente por la amina alquilada, la segunda fase principalmente por la sal de la amina alquilada y el ácido láctico, y estando constituida la tercera fase principalmente por agua y sulfato de amonio, y
- se separa en tres fases la mezcla de tres fases obtenida de este modo en un dispositivo para la separación de fases, y
- se destila la segunda fase obtenida, que está constituida principalmente por la sal de la amina alquilada y el ácido láctico, obteniéndose ácido láctico, la amina alquilada y un residuo de destilación de elevado punto de ebullición, y
- se eliminan del sistema los residuos biológicos de fermentación generados durante la fermentación o bien directamente tras la fermentación, tras la extracción, durante la separación de fases o durante la destilación.

Como materiales de partida que contienen hidratos de carbono para la fermentación son adecuados especialmente

materiales que contienen almidón tales como almidón de arroz o de patata, restos de maíz, hidrolizados y almidón de maíz. Pero también son adecuados materiales de partida que contienen azúcar, tales como por ejemplo dextrosa, sacarosa, glucosa y hexosas en general. Pero también pueden utilizarse materiales que contienen hidratos de carbono que proceden de componentes de la madera, tales como por ejemplo goma de madera, xilosa y pentosas en general. Naturalmente también pueden utilizarse mezclas de hidratos de carbono como material de partida para la producción de ácido láctico fermentativa.

Como microorganismos para la producción de ácido láctico a partir de hidratos de carbono son adecuados especialmente cepas del género *Lactobacillaceae*. Para la realización del procedimiento según la invención sirven muy especialmente microorganismos del género *Lactobacillus casei*. En cambio también son adecuados cepas de bacterias del género *Rhizopus*, *Pediococcus* o *Saccharomyces*. Finalmente, para la realización del procedimiento según la invención son adecuados todos los microorganismos, que pueden transformar hidratos de carbono en ácido láctico o lactato. Si se utilizan cepas del género *Lactobacillus* o *Pediococcus*, entonces la fermentación puede realizarse a valores de pH moderados desde 5,0 hasta 7,0. Para el procedimiento según la invención se prefieren sin embargo especialmente microorganismos, que producen ácido láctico a valores de pH reducidos de 3,8 o inferiores. Éstos son microorganismos especiales del género *Lactobacillus*, tal como se mencionan por ejemplo en el documento EP 1025254 A1. En una realización de la invención puede realizarse también una fermentación en semillas, que se denomina también como fermentación de siembra.

La verdadera fermentación se realiza a modo de ejemplo de manera discontinua en una disolución que contiene nutrientes a una temperatura desde 20 °C hasta 60 °C y un valor de pH de 4,0 a 2,0. Preferentemente la fermentación se realiza a una temperatura desde 25 °C hasta 35 °C. Preferentemente la fermentación se realiza a un valor de pH desde 3,0 hasta 2,5. Para ajustar un valor de pH óptimo se provee la disolución de fermentación, según sea necesario, de un ácido mineral, preferentemente de ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Además, como ácido pueden usarse también ácidos carboxílicos orgánicos tales como por ejemplo ácido acrílico y ácido succínico. Para ajustar un valor de pH óptimo se provee la disolución de fermentación además de disolución de amoníaco. Esta puede dosificarse también posteriormente, según la unión del ácido láctico, para mantener constante el valor de pH.

La disolución de fermentación tras la fermentación llega a un recipiente de extracción, en el que se mezcla con n-trioctilamina. Para la liberación del ácido láctico se mezcla el lactato de amonio con un ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Tras la adición posterior de la n-trioctilamina se mezcla la mezcla profundamente agitando o sacudiendo. De este modo se genera una mezcla de tres fases. La primera fase está constituida principalmente por tri-n-octilamina pura, la segunda fase está constituida principalmente en lactato de tri-n-octilamonio y la tercera fase está constituida principalmente por disolución acuosa de sulfato de amonio. Para obtener una separación de fases óptima, el valor de pH deberá ascender a de 4,0 a 2,0, sin embargo puede ser mayor. Para el objetivo de la extracción, la temperatura se encuentra por regla general no modificada y puede encontrarse a de 25 °C a 35 °C.

La mezcla de tres fases así obtenida llega entonces a un dispositivo para la separación de fases. Allí se obtienen tres fases: la tri-n-octilamina en exceso, el lactato de tri-n-octilamonio y la fase acuosa. En una realización ventajosa de la invención, la tri-n-octilamina se recircula mediante conductos y dispositivos adecuados al procedimiento. La fase acuosa se suministra a una evacuación de desechos. Contiene aún sulfato de amonio y como máximo un 2 % en peso de ácido láctico. Ésta puede separarse mediante procedimientos adecuados, tales como por ejemplo con una membrana de difusión. El lactato de tri-n-octilamonio se somete a una regeneración adicional.

Para facilitar el curso de la reacción pueden separarse mediante un dispositivo adecuado los residuos sólidos de fermentación que se generan durante la fermentación y que consisten esencialmente en residuos celulares y metabolitos sólidos. Se efectúa de manera ventajosa mediante unidades de filtración. Sin embargo pueden utilizarse también otros dispositivos de separación, que son adecuados para la separación de residuos sólidos de fermentación. En una realización ventajosa de la invención, el dispositivo para la separación de los residuos de fermentación se encuentra directamente detrás del reactor de fermentación. Sin embargo también es posible integrar el dispositivo para la separación de los residuos sólidos de fermentación detrás del dispositivo para la extracción o detrás del dispositivo para la regeneración del lactato. Los residuos de fermentación así obtenidos precipitan habitualmente como sólidos y se conducen a un uso adicional o evacuación de desechos.

Es posible someter el ácido láctico producido a otras etapas de procedimiento para mejorar la calidad, tal como por ejemplo una adición de productos químicos decolorantes. Ésta tiene lugar preferentemente tras la fermentación, sin embargo puede efectuarse en cualquier punto en el flujo del procedimiento.

En una realización de la invención se somete a un procesamiento adicional el lactato de tri-n-octilamonio obtenido a partir de la separación de fases. Esto puede efectuarse mediante un dispositivo para la destilación. Debido al punto de ebullición del ácido láctico (122 °C, 20 hPa) éste se destila preferentemente a vacío. Durante la destilación se somete a termólisis rápidamente el lactato de tri-n-octilamonio, de modo que se obtiene tri-n-octilamina y ácido láctico. A este respecto, el ácido láctico puede obtenerse fácilmente en forma pura. Como producto adicional se obtiene un residuo de destilación poco soluble y de elevado punto de ebullición, que consiste esencialmente en sulfato de tri-n-octilamonio y oligolactatos.

En una realización adicional de la invención se calienta el lactato de tri-n-octilamonio obtenido a partir de la

5 separación de fases con la tri-noctilamina en exceso que se produce para el procesamiento adicional. Para la realización según la invención de esta etapa parcial se aplican temperaturas desde 250 °C hasta 350 °C. A este respecto se genera esencialmente tri-n-octilamina y una oligolactida, que se produce en el estado líquido y puede destilarse adicionalmente. Las temperaturas son necesarias, para alcanzar un rápido ajuste del equilibrio hacia la oligolactida. De manera ventajosa la termólisis se realiza a una temperatura de 300 °C, para alcanzar la formación de la oligolactida suficientemente rápido, pero evitar una degradación de los materiales.

10 Para la realización con aparatos de la termólisis puede utilizarse también un evaporador. Para ello se conduce el lactato de tri-n-octilamina a través del evaporador, que está cargado con cuerpos de relleno, que posibilitan una degradación del lactato. Tales cuerpos de relleno consisten preferentemente en óxidos ácidos. Muy adecuado para este fin es por ejemplo óxido de aluminio  $\gamma$ . También pueden utilizarse otros cuerpos sólidos activos en la esterificación. En principio puede usarse cualquier cuerpo de relleno que posibilite la fragmentación de lactato de tri-n-octilamina para dar amina y ácido láctico y la posterior formación de la oligolactida.

15 Para posibilitar un aumento de temperatura para la termólisis, durante la termólisis puede conducirse un gas inerte a través del evaporador. Como gas inerte se tienen en cuenta a este respecto gases que no reaccionan con el lactato. Preferentemente, como gas inerte se utiliza argón seco. Sin embargo también es posible usar nitrógeno más económico. La tri-n-octilamina que se genera puede recircularse de nuevo al procedimiento. Durante la destilación posterior de la oligolactida a alto vacío se obtiene dilactida pura y un residuo de destilación poco soluble, que consiste esencialmente en sulfato de tri-n-octilamonio. La dilactida puede aislarse de forma pura.

20 En la separación de fases y la siguiente destilación o termólisis se obtiene de nuevo la amina que se extrae. Ésta se recircula al procedimiento para la reducción del coste. La amina de la extracción puede combinarse con la amina recuperada del procesamiento adicional o recircularse por distintos caminos al procedimiento. Según la pureza, la amina, antes de recircularse al procedimiento, puede someterse también a una etapa de purificación. Etapas de purificación adecuadas con una nueva destilación, una nueva filtración o una purificación mediante un procedimiento de membrana.

25 Para la extracción del ácido láctico pueden usarse para la realización del procedimiento según la invención todas las aminas que tienen una solubilidad suficientemente grande para el ácido láctico, que presentan un intervalo de mezcla con agua, que forman un lactato, que presenta un intervalo de mezcla con agua. La amina alquilada debe tener una solubilidad en agua que a 25 °C ascienda preferentemente a menos del 1 por ciento en masa. Preferentemente, la amina utilizada para la extracción presenta sin embargo una solubilidad en agua de menos del 0,1 por ciento en masa. La sal de ácido láctico de la amina debe tener una solubilidad en agua que ascienda asimismo preferentemente a menos del 1 por ciento en masa. Preferentemente, el lactato de amonio formado tiene una solubilidad en agua de menos del 0,1 por ciento en masa. El lactato de amonio formado es líquido por regla general. Por tanto, también puede bombearse. El transporte del lactato tiene lugar por tanto mediante bombeo en estado líquido.

35 Para el procedimiento son adecuadas aminas, que pueden ser de naturaleza primaria, secundaria o terciaria. En el caso de los sustituyentes de la amina se trata preferentemente de restos de hidrocarburo. Como restos de hidrocarburo sirven en este caso cualquier sustituyente constituido, tal como por ejemplo restos alquilo, restos isoalquilo, restos cicloalquilo, restos arilo o sustituyentes que están sustituidos por su parte con uno de los sustituyentes mencionados, tales como por ejemplo sustituyentes arilalquilo. Preferentemente, en el caso de la amina alquilada se trata de uno que presenta en los sustituyentes un número de C en total de más de 10 átomos de carbono. Naturalmente también es posible usar restos de hidrocarburo, que están provistos de sustituyentes extraños, tales como por ejemplo sustituyentes halógeno o sustituyentes nitrilo. Preferentemente para la realización del procedimiento según la invención se usa sin embargo tri-n-octilamina.

45 Según la cepa bacteriana utilizada, con el procedimiento según la invención también es posible obtener enantiómero L-(+) puro o enantiómero D-(-) puro. Según el enantiómero obtenido y según la pureza óptica de la mezcla de enantiómeros obtenida, se obtiene un producto de ácido láctico con distintas propiedades físicas. Así, un ácido láctico enantioméricamente puro tiene un punto de fusión de 53 °C, un racemato sin embargo tiene un punto de fusión de 16,8 °C.

50 Para la realización del procedimiento según la invención puede utilizarse un dispositivo que es adecuado para la realización de este procedimiento. Se reivindica especialmente un dispositivo, que se caracteriza porque

- el dispositivo comprende un reactor adecuado para la fermentación, y
- al reactor de fermentación está conectado un recipiente para la extracción, y
- al recipiente para la extracción está conectado un dispositivo para la separación de fases, que evacua por separado las tres fases que aparecen, no miscibles entre sí, y
- 55 • al dispositivo para la separación de fases está conectado un dispositivo para la termólisis y oligomerización, y
- al dispositivo para la separación de fases está conectado una columna de destilación.

Para la realización de las otras etapas de procedimiento es de ayuda eliminar los residuos de fermentación formados durante la fermentación. Por este motivo, en una realización de la invención, detrás del reactor de fermentación se encuentra un dispositivo para la eliminación de los residuos de fermentación. Pueden ser unidades que funcionan de manera continua o discontinua.

- 5 Una unidad especialmente adecuada para ello es un filtro de flujo cruzado. Este filtro posibilita un aclaramiento continuo y eficaz del caldo de fermentación. Sin embargo también es posible, usar para la eliminación de los residuos de fermentación una unidad de tamiz o una centrífuga. Los ejemplos de centrífugas adecuadas para la separación de los residuos de fermentación son centrífugas decantadoras o de tubos. Según la realización del dispositivo según la invención, la unidad puede disponerse para la eliminación de los residuos de fermentación también posteriormente. Éste por ejemplo el caso cuando la eliminación de los residuos de fermentación no debe tener lugar hasta la destilación del lactato de tri-n-octilamonio.

- 10 Para la realización práctica de la extracción puede realizarse la extracción también en un extractor de membrana. Para el uso de esta unidad se supone la presencia de una membrana permeable para ácido láctico. Las membranas adecuadas consisten por ejemplo en polietersulfonas o politetrafluoroeteno. En este caso los residuos de fermentación permanecen en el lado de fermentación de la membrana. Las membranas se lavan en el lado que se atraviesa por el ácido láctico con la amina, para que pueda formarse el lactato de amonio correspondiente. Detrás del reactor de membrana se encuentran de manera ventajosa unidades de separación de fases, en las que la amina se separa del lactato de amonio y se recircula al reactor de membrana.

- 15 Para la extracción pueden aplicarse recipientes que permitan un rápido mezclado del caldo de fermentación con la amina. Estos recipientes contienen dispositivos para el agitado eficaz e intenso o también dispositivos para sacudir el recipiente. Pueden añadirse unidades de dosificación adecuadas, con las que puede dosificarse la amina y el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico para la neutralización. Por regla general la extracción se realiza de manera discontinua. Sin embargo puede realizarse también de manera continua. Tras la extracción se obtiene una mezcla discontinua con tres fases, que consiste en el lactato de amonio, la amina y la fase acuosa que contiene sulfato de amonio.

- 20 Al dispositivo para la extracción se conectan dispositivos adecuados para la separación de fases. Allí se separa la fase acuosa de la fase de amina y de la fase de lactato de amonio. La fase acuosa se separa a través de dispositivos adecuados y se conduce a la evacuación de desechos. Dispositivos de separación de fases adecuados son por ejemplo decantadores o separadores por fuerza de gravedad.

- 25 Para la destilación son idóneos dispositivos que son adecuados para la destilación de la mezcla de fases lactato de amonio/amina. Dado que el ácido láctico, debido a su punto de ebullición (122 °C, 20 hPa), se destila a vacío, el dispositivo de destilación contiene dispositivos para mantener un vacío. Al calentar la mezcla de fases de lactato de alquilamonio/amina se descompone el lactato de alquilamonio, de modo que se destila en exceso esencialmente la amina y el ácido láctico. Para mejorar el efecto de separación, la unidad de destilación puede estar equipada con piezas de columna, platos de columna con campana u otros dispositivos que mejoren el efecto de separación. Como producto se obtienen ácido láctico y la alquilamina. El producto de residuo de destilación no destilable consiste esencialmente en sulfato de alquilamonio y oligolactatos y se elimina mediante unidades adecuadas. Para la purificación destilativa del ácido láctico es adecuado a modo de ejemplo también un procedimiento de destilación por medio de evaporación en capa fina, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento EP 1 232 137 B1.

- 30 Para la termólisis son idóneos recipientes que permiten un calentamiento y un mezclado eficaz del contenido. En una realización ventajosa de la invención es también sin embargo posible, usar un evaporador, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento WO 92/05168 A1. En una realización ventajosa de la invención, el evaporador contiene cuerpos de relleno, que consisten en un óxido ácido. Los ejemplos de óxidos ácidos son óxidos de aluminio  $\gamma$ . En cambio, también son adecuados sílice, combinaciones de sílice-óxido de aluminio o zeolitas.

- 35 El evaporador puede contener también un dispositivo para conducir gas inerte, con el que la amina puede atravesar el evaporador. Para separar la amina del ácido láctico, detrás del evaporador se encuentra una columna de destilación, con la que puede separarse por destilación la amina del ácido láctico formado. Delante de la columna de destilación puede encontrarse también una unidad que permite una separación de fases del contenido.

- 40 Para recircular la amina desde la extracción, desde la termólisis y desde la destilación al proceso, estos dispositivos están dotados de dispositivos, que permiten una recirculación de la amina al proceso. Dado que el lactato de la amina utilizada puede bombearse, a éstos pertenecen también los conductos tubulares, bombas y válvulas correspondientes. Pueden añadirse también dispositivos, que permitan una purificación de la amina. Un ejemplo es una columna de destilación, que puede contener también unidades que aumentan el efecto de separación, tales como columnas con platos de con campanas o columnas con cuerpos de relleno. También es posible usar para la purificación de la amina unidades de filtración, o cualquier otro dispositivo adecuado para la purificación de la amina. A modo de ejemplo pueden usarse una filtración de precapa, una ultrafiltración o una filtración de lecho móvil simulado (*Simulated Moving Bed*) (SMB). Opcionalmente, delante de esta unidad puede encontrarse también un instrumento de análisis para determinar la pureza de la amina, tal como por ejemplo un instrumento para la medición del índice de refracción.

En la destilación de la dilactida obtenida a partir de la termólisis se obtiene la dilactida. Ésta se conduce a través de dispositivos adecuados al procesamiento adicional. La dilactida o el ácido láctico obtenido en el procedimiento pueden usarse para cualquier fin. Es posible usar el ácido láctico como sustancia activa no contaminante para limpiadores, descalcificadores o cosméticos. Pero también es posible usar el ácido láctico para su transformación adicional en productos químicos o poli(ácido láctico). El poli(ácido láctico) es un plástico que puede utilizarse y procesarse bien, que puede biodegradarse correctamente. El poli(ácido láctico) puede utilizarse correctamente para objetos útiles de uso diario, para instrumentos médicos e implantes o como material de empaquetamiento. El poli(ácido láctico) es especialmente adecuado para la producción de bolsas de plástico compostables. La producción de polilactidas se describe a modo de ejemplo en el documento EP 1247808 A2.

- 5
- 10 El procedimiento descrito no es adecuado sólo para la producción de ácido láctico, sino en general para la producción de ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos a gran escala. El procedimiento según la invención posibilita la preparación rentable de grandes cantidades de ácido láctico. El uso de sales de calcio con posterior acidificación se suprime en el caso de presente procedimiento, de modo que no se produce ninguna sal de calcio poco soluble para la eliminación. La extracción puede realizarse con pocos medios y posibilita la purificación sencilla del ácido láctico.
- 15 El agente de extracción usado no es tóxico frente a microorganismos y puede usarse a valores de pH de neutros a ácidos, pero preferentemente a valores de pH ácidos. Según la conversión de la cepa microbiana utilizada se obtiene el ácido láctico con elevados rendimientos. El ácido láctico así obtenido es de elevada pureza y calidad.

- 20 El rendimiento durante la recuperación de la amina se encuentra en más de un 90 por ciento, de modo que se generan pocos costes para la amina alimentada durante el funcionamiento. La amina no disuelve hidratos de carbono, de modo que no se producen pérdidas de material de partida durante la extracción.

La invención reivindica expresamente la producción de ácido láctico. Con el uso de una cepa bacteriana adecuada puede producirse el ácido láctico con el procedimiento según la invención también en forma enantioméricamente pura. La invención reivindica expresamente también la producción de ácido láctico, enantioméricamente puro o enantioméricamente enriquecido.

- 25 Se prevé la producción de oligo- y polilactidas a partir del ácido láctico producido según la invención. Con el uso de sólo uno de los enantiómeros de ácido láctico producidos mediante el procedimiento según la invención, se obtienen durante la producción oligo- o polilactidas, que tienen las configuraciones estereoquímicas correspondientes. También se prevé la producción de copolímeros de poli(ácido láctico) a partir de ácido láctico, que se obtuvo según el procedimiento según la invención.

- 30 La configuración según la invención para la obtención de ácido láctico se explica con mayor precisión mediante dos dibujos, no limitándose sin embargo el procedimiento según la invención a estas formas de realización.

- La figura 1 muestra un dispositivo según la invención para la realización del procedimiento según la invención, obteniéndose el ácido láctico mediante destilación directa del lactato de amonio. Se añade una disolución acuosa que contiene hidratos de carbono (1) en un recipiente de fermentación (3). A medida que progresa la fermentación se aumenta el valor de pH mediante la adición de amoníaco (2). De este modo se genera una disolución que contiene lactato de amonio (3a), que tras concluir la fermentación se añade a un recipiente de extracción (5). En la presente realización se libera el caldo de fermentación también mediante un dispositivo adecuado (4) de los residuos sólidos de fermentación, de modo que el recipiente de extracción se añade disolución ya aclarada (4a). El recipiente de extracción está dotado de dispositivos de alimentación adecuados, mediante los cuales se mezcla el caldo de fermentación con ácido sulfúrico (6) para la neutralización. A través de dispositivos de alimentación adecuados se agrega también la amina (7) para la extracción. La disolución de extracción (6a) se agita o se sacude entonces para la extracción. De esta manera se obtiene una mezcla (8) de tres fases, que consiste en la amina, la sal de lactato de amonio y una fase acuosa. La mezcla se añade en un recipiente (9) que es adecuado para la separación de fases. La fase acuosa, que contiene sulfato de amonio (9c), que contiene aún trazas de sal de sulfato de la amina, se descarga. La fase que contiene amina (9a) se separa asimismo, opcionalmente se purifica mediante un dispositivo de purificación (9b) y a continuación se recircula a la extracción. La tercera fase (10), que consiste esencialmente en el lactato de la amina y también pequeños porcentajes de amina y la sal de sulfato del lactato, se destila a alto vacío. Durante la destilación (11) se descompone la sal a partir de la amina y del ácido láctico, de modo que se obtiene como producto ácido láctico puro (12), que se destila en exceso a una temperatura de 122 °C (20 hPa). La amina obtenida a partir de la destilación (11a) se recircula a la extracción. Se obtiene también un residuo de destilación poco soluble (13), que consiste esencialmente en la sal de sulfato de la amina. El ácido láctico (12) se recircula entonces al procesamiento adicional.
- 35
- 40
- 45
- 50

- La figura 2 muestra un dispositivo según la invención para la realización del procedimiento según la invención, en el que se obtiene una dilactida mediante termólisis de la oligolactida. Se añade una disolución acuosa que contiene hidratos de carbono (1) en un recipiente de fermentación (3). A medida que progresa la fermentación se aumenta el valor de pH mediante la adición de amoníaco (2). De este modo se genera una disolución que contiene lactato de amonio (3a), que tras concluir la fermentación se purifica mediante un dispositivo adecuado (4) y de este modo llega clarificado a un recipiente de extracción (5). El recipiente de extracción está dotado de dispositivos de alimentación adecuados, a través de los cuales se mezcla el caldo de fermentación con ácido fosfórico para la neutralización. A través de dispositivos de alimentación adecuados se agrega también la amina (7) para la extracción. La disolución
- 55
- 60

de extracción se agita o se sacude entonces para la extracción. De esta manera se obtiene una mezcla de tres fases, está constituida por la amina, el lactato de la amina y una fase acuosa. La mezcla se añade en un recipiente (9) que es adecuado para la separación de fases. La fase acuosa, que contiene sulfato de amonio (9c), que contiene aún trazas de la sal de sulfato de la amina, se descarta. La fase que contiene amina (9a) se separa asimismo, 5 opcionalmente se purifica mediante un dispositivo de purificación (9b) y a continuación se recircula a la extracción. La fase que contiene lactato (10), que comprende esencialmente la sal de lactato de la amina, se evapora y se conduce en un evaporador (14), que está cargado con cuerpos de relleno. Para apoyar la evaporación puede agregarse un gas inerte (17) a la corriente de lactato que se evapora. Allí se evapora y se descompone la sal de lactato de la amina. A partir de la evaporación y la termólisis (14) se obtiene la amina en forma de gas y el 10 oligolactato en forma de gas como producto (14a). Esta mezcla se condensa en un condensador (15) y el condensado (15a) se añade a un separador de fases (16). Allí se recupera la amina (16a), que se purifica opcionalmente mediante un dispositivo adecuado (16b) y se alimenta con la corriente inicial a una nueva extracción. El oligolactato (16c) se alimenta a una destilación (11) a alto vacío, en la que se obtiene amina adicional (11a) y la dilactida pura (12). Como producto adicional se produce un residuo de destilación de elevado punto de ebullición 15 (13), que comprende esencialmente la sal de sulfato de la amina. La amina adicional (11a) puede recircularse al proceso.

## Lista de números de referencia

	1	Disolución de hidratos de carbono (en agua)
	2	Disolución acuosa de amoníaco
20	3	Recipiente de fermentación
	3a	Disolución de fermentación
	4	Dispositivo de purificación
	4a	Disolución de fermentación clarificada
	5	Recipiente de extracción
25	6	Ácido sulfúrico o ácido fosfórico
	7	Amina alquilada
	8	Disolución de extracción
	9	Separador de fases
	9a	Fase con amina alquilada
30	9b	Dispositivo de purificación
	9c	Fase acuosa
	10	Fase con sal de lactato de la amina alquilada
	11	Unidad de destilación
	11a	Amina alquilada
35	12	Ácido láctico
	13	Residuo de destilación de elevado punto de ebullición
	14	Evaporador
	14a	Mezcla de termólisis (amina alquilada y oligolactida)
	15	Condensador
40	15a	Condensado
	16	Separador de fases
	16a	Fase con amina alquilada
	16b	Dispositivo de purificación
	16c	Oligolactida
45	17	Gas inerte

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácido láctico a partir de materiales de partida que contienen hidratos de carbono mediante al menos una etapa de procedimiento fermentativa, **caracterizado porque**
- 5       • se hace reaccionar un material de partida que contiene hidratos de carbono en una primera etapa de proceso de fermentación en un reactor de fermentación, a una temperatura de desde 20 °C hasta 60 °C, un valor de pH de 2 - 4 y en presencia de medios nutrientes que contienen nitrógeno, mediante la acción de microorganismos con amoníaco para dar una disolución que contiene lactato de amonio, y
- 10       • la disolución que contiene lactato de amonio así obtenida en una etapa de proceso posterior de extracción se provee de un ácido sulfúrico o ácido fosfórico y de una amina alquilada, reduciéndose el valor de pH antes de la extracción hasta un valor por debajo del valor de  $pK_s$  del ácido láctico, y
- 15       • se mezcla o se agita bien la mezcla así obtenida, y de ese modo se obtiene por extracción una mezcla de tres fases, estando constituida la primera fase principalmente en la amina alquilada, la segunda fase principalmente en la sal de la amina alquilada y el ácido láctico, y estando constituida la tercera fase principalmente por agua y sulfato de amonio, y
- 20       • se separa en tres fases la mezcla de tres fases obtenida de este modo en un dispositivo para la separación de fases, y
- se destila la segunda fase obtenida, que consiste principalmente en la sal de la amina alquilada y el ácido láctico, obteniéndose ácido láctico, la amina alquilada y un residuo de destilación de elevado punto de ebullición, y
- los residuos biológicos de fermentación generados durante la fermentación se eliminan del sistema o bien directamente tras la fermentación, tras la extracción, durante la separación de fases o durante la destilación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la amina obtenida durante la separación de fases se recircula al procedimiento de extracción.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la amina alquilada que se produce en la destilación aguas abajo de la extracción se recircula al proceso de extracción.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso de la amina alquilada se trata de una amina, que a 25 °C se disuelve en agua menos del 1 por ciento en masa y cuyas sales de ácido láctico se disuelven en agua asimismo menos del 1 por ciento en masa.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el caso de la amina alquilada se trata de una amina primaria, secundaria o terciaria.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el caso de la amina alquilada se trata de aminas alquiladas que presentan en sus sustituyentes un número de C en total de más de 10 átomos de carbono.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso de los sustituyentes de la amina alquilada se trata de sustituyentes alquilo, iso-alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso de la amina alquilada se trata de trioctilamina.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se reduce el valor de pH antes de la extracción hasta un valor inferior a 3.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se calienta la fase que contiene lactato obtenida tras la extracción, recuperándose mediante termólisis y oligomerización una oligolactida y la amina alquilada y teniendo lugar la termólisis y oligomerización a una temperatura desde 250 °C hasta 350 °C.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la fase que contiene lactato obtenida tras la extracción para la producción de la oligolactida se atraviesa durante el calentamiento con un gas inerte.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el gas inerte contiene argón o nitrógeno.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** la amina alquilada que se genera durante la termólisis se recircula al procedimiento de extracción.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** durante la producción del ácido láctico se produce de manera estereoselectiva el enantiómero L-(+) o el enantiómero D-(-).
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** la oligolactida que se genera con la termólisis y oligomerización se destila tras su obtención, obteniéndose dilactida pura.
16. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de proceso de extracción de la

disolución que contiene lactato se realiza en un reactor de membrana, que tiene una membrana permeable para ácido láctico.

17. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido láctico obtenido directamente tras la destilación en la fase de vapor se transforma en una lactida por medio de un catalizador adecuado.
- 5 18. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como material de partida para la producción de ácido láctico fermentativa se usa sacarosa, una mezcla de hexosas o una mezcla de hexosas y pentosas o una mezcla de estos hidratos de carbono.
- 10 19. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como microorganismos para la producción de ácido láctico se utilizan cepas bacterianas adecuadas para ello y preferentemente los géneros de *Lactobacillaceae*, *Pediococcus*, *Saccharomyces* o *Rhizopus*.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el producto resultante de la fermentación se mezcla con productos químicos adecuados para la decoloración.
21. Dispositivo para la realización de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque**
- 15     • el dispositivo comprende un reactor adecuado para la fermentación, y
- al reactor de fermentación está conectado un recipiente para la extracción, y
- al recipiente para la extracción está conectado un dispositivo para la separación de fases, que evacua por separado las tres fases que aparecen, no miscibles entre sí, y
- 20     • al dispositivo para la separación de fases está conectado un dispositivo para la termólisis y oligomerización, y
- al dispositivo para la separación de fases está conectado una columna de destilación.
22. Dispositivo según la reivindicación 21, **caracterizado porque** entre el reactor de fermentación y el recipiente para la extracción se encuentra un dispositivo para la eliminación de los residuos biológicos de fermentación.
23. Dispositivo según la reivindicación 22, **caracterizado porque** el dispositivo para la filtración de los residuos de fermentación es una filtración de precapa, una ultrafiltración o una filtración de lecho móvil simulado.
- 25 24. Dispositivo según la reivindicación 23, **caracterizado porque** el líquido que se encuentra en el recipiente de extracción puede agitarse.
25. Procedimiento según la reivindicación 21 a 24, **caracterizado porque** el dispositivo para la destilación contiene dispositivos para mantener un vacío.
- 30 26. Dispositivo según la reivindicación 21, **caracterizado porque** el dispositivo para la termólisis y oligomerización comprende un evaporador con cuerpos de relleno.
27. Dispositivo según la reivindicación 26, **caracterizado porque** el cuerpo de relleno contiene óxido de aluminio  $\gamma$ .

FIG. 1

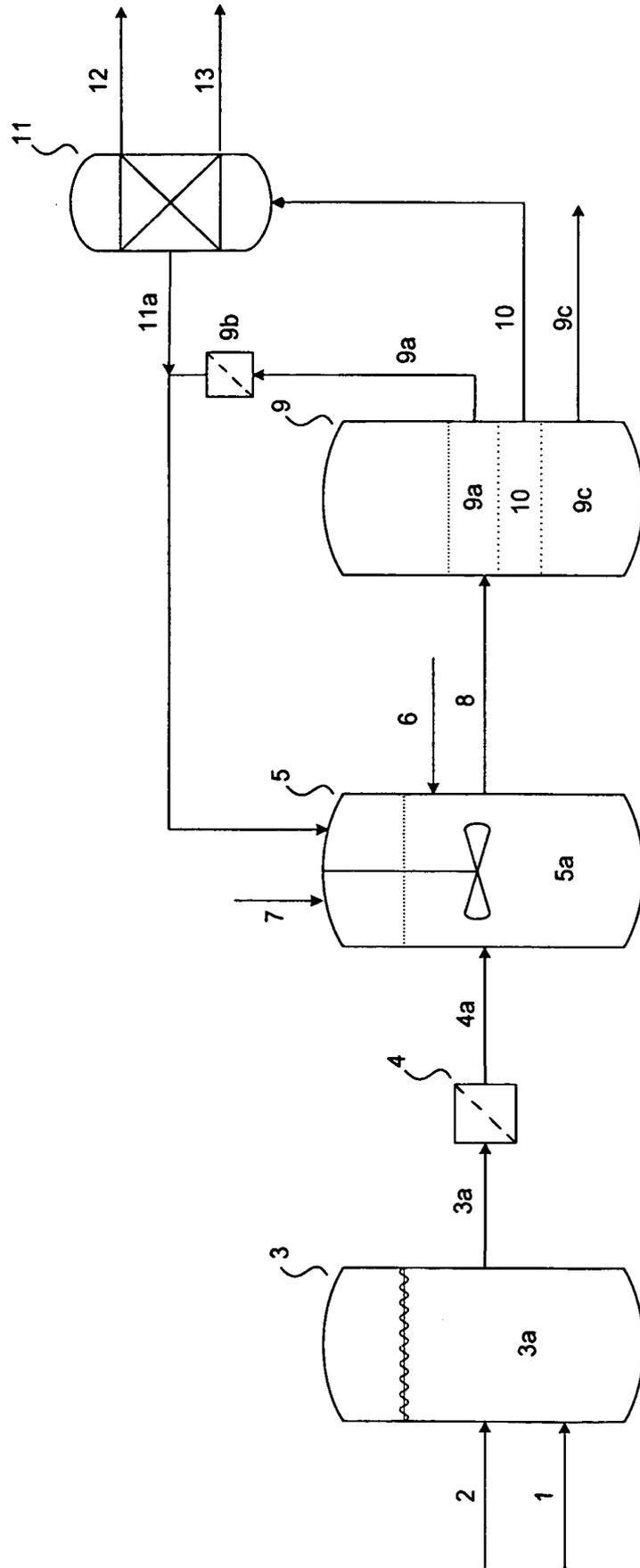


FIG. 2

