

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 155**

51 Int. Cl.:

B01D 11/04 (2006.01)

B01D 61/14 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

C12P 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09744984 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2355911**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación que utiliza un evaporador de película descendente, de película renovada, de película fina o de recorrido corto**

30 Prioridad:

03.10.2008 WO PCT/EP2008/063287

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

17.04.2013

73 Titular/es:

**METABOLIC EXPLORER (100.0%)
Biopole Clermont-Limage
63360 Saint Beuzire, FR**

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, PASCAL;
CELLIER, CLÉMENT y
OLLIVIER, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 401 155 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación que utiliza un evaporador de película descendente, de película renovada, de película fina o de recorrido corto.

5 La presente invención se refiere a la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación.

La producción de un alcohol mediante fermentación microbiana presenta diversas ventajas. Por ejemplo, la producción de butanol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol mediante fermentación es bien conocida. La materia prima de partida en el medio de fermentación puede ser el glicerol. En particular, se ha descrito la síntesis de 1,3-propanodiol mediante la fermentación de glicerol por cepas de *Clostridium*. La síntesis de 1,3-propanodiol mediante la fermentación de glicerol proporciona una reducción significativa en los costes de producción en comparación con la síntesis química utilizando productos derivados del petróleo.

15 La producción de alcoholes mediante fermentación es frecuentemente acompañada de la producción de ácidos orgánicos. Por consiguiente, la producción de 1,3-propanodiol mediante fermentación microbiana puede estar acompañada de la coproducción de otros productos o subproductos, especialmente la acetona, o ácidos en forma de un ácido o una sal de acetato.

20 Por consiguiente, el alcohol producido mediante fermentación se debe purificar del caldo de fermentación. Además del alcohol, el caldo de fermentación puede contener subproductos valiosos (por ejemplo, acetona o acetato) que también se pueden purificar del caldo. Sin embargo, el caldo de fermentación también contiene habitualmente impurezas o subproductos no deseados como agua, impurezas orgánicas, sales minerales y sales orgánicas.

25 En el caso específico del 1,3-propanodiol, habitualmente se encuentran impurezas orgánicas responsables del color y el olor del 1,3-propanodiol. Estas impurezas no se han identificado pero es posible que tengan lugar debido a la degradación del 1,3-propanodiol. Por consiguiente, se debe evitar esta degradación durante la producción y purificación del 1,3-propanodiol.

30 El mayor problema afrontado durante la purificación de alcoholes a partir de caldos de fermentación es la eliminación de las sales. Estas sales son habitualmente cloruros de sodio y cloruros de calcio pero también sales de amonio y fosfatos. Si no se eliminan, estas sales podrían precipitar durante la purificación del alcohol.

35 Se han descrito varios procedimientos para la purificación de 1,3-propanodiol a partir de caldos de fermentación, principalmente el documento EP 1 218 327, la patente US nº 7.056.439, los documentos EP 1 103 618 y WO 2004/101479.

40 La patente US nº 5.254.467 describe la producción por fermentación de 1,3-propanodiol. Después de la eliminación de la biomasa, el 1,3-propanodiol se purifica utilizando diferentes técnicas. El agua y los constituyentes con puntos de ebullición bajo y alto se pueden eliminar mediante evaporación.

45 En cuanto a las sales, se ha propuesto principalmente la eliminación de las sales a contracorriente del procedimiento de purificación mediante diferentes procedimientos como la utilización de resinas de intercambio de iones (documento WO 2004101479), electrodiálisis (Gong et. al., 2006; Gong et. al., 2004) y precipitación – filtración (patente US nº 6.361.983).

50 ZHI-LONG XIU *et. al.* se refiere a un procesamiento a favor de corriente de 1,3-propanodiol y 2,3-butanodiol producidos biológicamente. En esta revisión, se exponen diferentes técnicas incluyendo las técnicas de evaporación, de extracción líquido-líquido y de destilación. ZHI-LONG XIU *et. al.* confirman que la desalinización y la desprotonización son necesarias antes de la destilación. Uno de los procedimientos propuestos es añadir etanol para provocar la precipitación de las sales y las proteínas que se extraen antes de la purificación adicional.

55 El documento WO 2009/068110 describe un procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación. En estos procedimientos, la adición de glicerol al caldo de fermentación concentrado evita la cristalización de las sales en el fondo de las columnas de destilación. La adición de glicerol retiene las sales en la fase líquida hasta el final del procedimiento de purificación. Un inconveniente importante de este procedimiento es que la cantidad de glicerol necesaria para disolver las sales puede ser muy elevada, lo que conlleva unos costes de purificación elevados.

60 El documento WO 2004/101479 también se refiere a la purificación de 1,3-propanodiol producido biológicamente. El proceso de purificación comprende la filtración, purificación mediante intercambio de iones y un procedimiento de destilación que comprende por lo menos dos columnas de destilación. Las sales se extraen al inicio del procedimiento que utiliza resinas de intercambio de iones. Un problema importante es la contaminación de las resinas de intercambio de iones, que se debe a las impurezas pesadas del caldo de fermentación filtrado. El intercambio de iones es una técnica eficaz pero conlleva unos costes de funcionamiento muy elevados debido a la necesidad de regeneración de la resina, cuando la técnica se aplica a soluciones que presentan un contenido

elevado en sales. La contaminación de la resina de intercambio de iones debido a las impurezas pesadas y la rápida saturación debida al elevado contenido en sales conllevan costes operacionales elevados ya que es necesaria frecuentemente la regeneración y/o la sustitución de la resina.

5 El documento US 2004/0222153 da a conocer un procedimiento para la recuperación de 1,3-propanodiol a partir de un caldo de fermentación basado en la extracción líquido-líquido. La extracción líquido-líquido se basa en la extracción de 1,3-propanodiol en un solvente orgánico. Se selecciona un solvente adecuado de forma que el 1,3-propanodiol presente mayor afinidad por el solvente que por el agua. Sin embargo, el factor limitante es que el 1,3-propanodiol es muy hidrófilo y, por consiguiente, se requiere un gran volumen de solvente para extraer el 1,3-propanodiol de forma eficaz.

Por consiguiente, ninguna de estas técnicas produce resultados satisfactorios.

15 La presente invención propone un procedimiento nuevo para la purificación de un alcohol, como 1,3-propanodiol, a partir de un caldo de fermentación. Los procedimientos de la presente invención proporcionan una desalinización eficaz del caldo de fermentación antes de la purificación adicional del alcohol.

Ventajosamente, los procedimientos de la presente invención evitan la degradación del alcohol durante las etapas de purificación.

20 Los procedimientos de la presente invención se basan en la adición de un solvente pesado en el caldo de fermentación en el que el solvente pesado presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del alcohol producido mediante fermentación. En los procedimientos según la invención, después de la adición de un solvente pesado, el caldo de fermentación se coloca en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada o un evaporador de corto recorrido en el que el alcohol se evapora y las sales cristalizan y son extraídas por el solvente pesado. La adición del solvente pesado conduce a la extracción mecánica de las sales además de un gran rendimiento del producto deseado en el destilador, que conduce, por consiguiente, a una eliminación temprana de las sales del caldo de fermentación que contiene el alcohol que se debe purificar.

25 Después de la extracción de las sales, el alcohol se puede purificar más utilizando diferentes técnicas como, por ejemplo, la destilación. Posteriormente, las impurezas restantes se pueden extraer mediante intercambio de iones o por adsorción pero estas técnicas se utilizan como técnicas de refinado para conseguir una calidad final incluso superior. La contaminación de las resinas de intercambio de iones o del absorbente sólido se reduce porque la sales y las impurezas pesadas se han extraído anteriormente.

35 Ventajosamente, los procedimientos según la presente invención hacen posible que se eliminen eficazmente las sales durante la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación utilizando un procedimiento simple, barato y fácil.

40 Ventajosamente, en los procedimientos para la purificación del alcohol, el glicerol se utiliza para la producción del alcohol y también como solvente pesado. Por consiguiente, el glicerol recuperado después de la purificación del alcohol se puede reciclar para la producción del alcohol mediante fermentación.

45 En una forma de realización preferida, la invención se refiere a la purificación de 1,3-propanodiol obtenido mediante fermentación de glicerol.

Ventajosamente, los procedimientos de la presente invención evitan la degradación del 1,3-propanodiol durante la purificación.

50 Ventajosamente, los procedimientos según la presente invención evitan la aparición de las impurezas responsables del color y el olor del 1,3-propanodiol.

Según otra ventaja de la presente invención, los procedimientos de la presente invención proporcionan un rendimiento mejorado.

55 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación, que comprende las etapas siguientes:

- 60
- a) clarificar el caldo de fermentación para obtener una solución acuosa que contiene el alcohol,
 - b) añadir un solvente a la solución acuosa para alcanzar una proporción de solvente de por lo menos un 10% en peso, en el que el solvente presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del alcohol que se debe purificar,
- 65

c) colocar la solución acuosa que contiene el solvente en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto para evaporar el alcohol que se debe purificar y para expulsar las sales cristalizadas por el solvente,

5 d) recuperar el alcohol.

Preferentemente, el alcohol que se debe purificar a partir del caldo de fermentación es 1,3-propanodiol.

Preferentemente, la clarificación del caldo de fermentación en la etapa a) se realiza mediante filtración.

10 Más preferentemente, la filtración consiste en etapas sucesivas de microfiltración, ultrafiltración y/o nanofiltración.

En las formas de realización preferidas, los procedimientos de la presente invención comprenden la extracción de agua de la solución acuosa que contiene el alcohol obtenido en la etapa a).

15 Preferentemente, en la etapa b) de los procedimientos según la invención, se añade un solvente para alcanzar una proporción de por lo menos un 10% en peso de la solución acuosa, más preferentemente una proporción dentro de un intervalo de entre un 10% a un 20% en peso de la solución acuosa.

20 Ventajosamente, el solvente que se añade a la solución acuosa es el glicerol.

En las formas de realización preferidas, el solvente es un solvente hidrófilo y en la etapa c) se obtienen un producto evaporado que contiene el alcohol y un producto de fondo que contiene solvente hidrófilo, sales y alcohol residual.

25 Preferentemente, el solvente hidrófilo y el alcohol residual que contiene el producto de fondo se reciclan.

En unas formas de realización preferidas, el reciclado del solvente hidrófilo y el del alcohol residual comprende las etapas siguientes:

30 - añadir un solvente hidrófobo al producto de fondo que contiene el solvente hidrófilo, las sales y el alcohol residual, para alcanzar una proporción de solvente hidrófobo de por lo menos 5% en peso, en el que el solvente hidrófobo presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del solvente hidrófilo,

35 - alimentar con el producto de la etapa anterior un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada o un evaporador de recorrido corto para evaporar el solvente hidrófilo y el alcohol residual y expulsar las sales cristalizadas por el solvente hidrófobo, en el que se obtiene un producto evaporado que contiene el solvente hidrófilo, el alcohol residual y el solvente hidrófobo;

40 - decantar el producto evaporado para obtener una primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual y una segunda fase que comprende el solvente hidrófobo;

- reciclar la primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual.

45 El solvente hidrófobo se añade ventajosamente para alcanzar una proporción dentro de un intervalo de 50% a 200% en peso del producto de fondo.

Resulta preferido que el solvente hidrófobo esté compuesto de ésteres metílicos de la semilla de colza (RME).

50 Los procedimientos de la presente invención pueden comprender una purificación adicional del alcohol recuperado en la etapa d).

Preferentemente, la purificación adicional del alcohol comprende la extracción mediante productos de destilación y/o azeótropos que presentan un punto ebullición inferior al punto de ebullición del alcohol que se debe purificar; y la extracción mediante productos de destilación y/o azeótropos que presentan un punto ebullición superior al punto de ebullición del alcohol que se debe purificar.

Ventajosamente, la purificación adicional del alcohol comprende la extracción de agua mediante evaporación.

60 Ventajosamente, la purificación adicional del alcohol comprende intercambio de iones y/o adsorción.

Descripción detallada de la invención

Por consiguiente, la invención se refiere a la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación. "Alcohol" significa una molécula que presenta por lo menos una función alcohol. Preferentemente, el alcohol que se debe purificar es un diol o un alcohol de cadena larga. El término "alcohol de cadena larga" se refiere a un alcohol que es menos volátil o que presenta un punto de ebullición superior al del agua.

Preferentemente, el alcohol se selecciona de entre 1-butanol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol, u otro alcohol que sea menos volátil que el agua. Más preferentemente, la invención se refiere a la purificación de 1,3-propanodiol a partir de un caldo de fermentación.

5 Ventajosamente, la materia prima que se utiliza en la producción del alcohol mediante fermentación es glicerol.

Por consiguiente, la invención se refiere principalmente a la purificación de 1,3-propanodiol a partir de un caldo de fermentación. El 1,3-propanodiol puede, por ejemplo, producirse mediante la fermentación de glicerol. Esta fermentación conduce a la coproducción de acetona, acetato de sodio y acetato de amonio. El caldo de fermentación obtenido después de la fermentación contiene habitualmente agua, 1,3-propanodiol, glicerol, sales minerales y orgánicas de tipo carboxilato. Los productos nobles que se recuperan son 1,3-propanodiol y acetona (o el ácido en forma de ácidos o sales de acetato). La acetona se puede recuperar según las técnicas conocidas como la desorción de la solución con dióxido de carbono o destilación.

15 Un problema importante es la separación del alcohol producido mediante fermentación, como el 1,3-propanodiol, de las sales minerales y orgánicas que se encuentran en el caldo de fermentación.

Al contrario que los alcoholes producidos mediante otros procedimientos, los alcoholes producidos por fermentación contienen una concentración elevada de sales orgánicas y minerales.

El término "sal" significa un mineral o una sal orgánica presente en el caldo de fermentación, las sales minerales principales incluyen iones como Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} .

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de sales de un caldo de fermentación después de la producción fermentativa de un alcohol. Los procedimientos de la presente invención también se refieren a la purificación adicional del alcohol después de la extracción de las sales orgánicas y minerales.

30 Otro objetivo de la presente invención consiste en purificar eficazmente un alcohol de una solución acuosa que contiene sales orgánicas y/o minerales.

La purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación, por ejemplo, 1,3-propanodiol, mediante técnicas como la destilación y la evaporación conduce a la cristalización de las sales orgánicas y minerales lo que es un obstáculo para la purificación adicional del alcohol. Se han realizado diferentes intentos para extraer las sales orgánicas y minerales del caldo de fermentación antes de la purificación adicional del alcohol. En los procedimientos de destilación, la cristalización de las sales en el fondo de la columna de destilación es un problema habitual, otros procedimientos como el intercambio de iones conducen a una rápida contaminación de la resina de intercambio de iones debido a la cantidad elevada de las sales minerales y sales orgánicas presentes en el caldo de fermentación.

40 Típicamente, un objetivo de la presente invención consiste en separar el alcohol de los cloruros de sodio, cloruros de calcio y sales de amonio y fosfato.

En unas formas de realización preferidas, la presente invención se refiere a la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación.

45 En una primera forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación, que comprende las etapas siguientes:

- 50 a) clarificar el caldo de fermentación para obtener una solución acuosa que contiene el alcohol,
- b) añadir un solvente a la solución acuosa para alcanzar una proporción de solvente de por lo menos un 10% en peso, en el que el solvente presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del alcohol que se debe purificar,
- 55 c) alimentar con la solución acuosa que contiene el solvente un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina
- d) o un evaporador de corto recorrido para evaporar el alcohol que se debe purificar y para expulsar las sales cristalizadas por el solvente,
- 60 e) recuperar el alcohol.

La fermentación se puede detener opcionalmente mediante la adición de una base al caldo de fermentación. Una base se añade, por ejemplo, en forma de sosa, potasio o amoníaco con el propósito de detener la actividad bacteriana. El pH conseguido se encuentra entre 7,5 y 14.

65

5 La primera etapa del procedimiento de la purificación del alcohol consiste en la clarificación del caldo de fermentación para eliminar elementos insolubles, principalmente moléculas de gran tamaño, biomasa, proteínas y todas las partículas suspendidas. Preferentemente, todas las moléculas que presentan un peso molecular superior a 200 Da se eliminan mediante la clarificación. Se puede utilizar un procedimiento adecuado para la clarificación del caldo de fermentación.

10 En las formas de realización preferidas, la clarificación del caldo de fermentación se lleva a cabo mediante filtración. "Filtración" se refiere a un procedimiento de separación con membrana. Ventajosamente, la filtración consiste en sucesivas etapas de microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración. Preferentemente, la etapa de clarificación consiste en microfiltración y ultrafiltración. Más preferentemente, la etapa de clarificación consiste en microfiltración.

15 Después de la clarificación del caldo de fermentación, se puede extraer el agua antes de la purificación adicional del alcohol. Para extraer el agua de la solución acuosa se puede aplicar un procedimiento adecuado. Preferentemente, el agua se extrae mediante evaporación.

20 El procedimiento de purificación incluye además una etapa de adición de un solvente pesado a la solución acuosa obtenida mediante la clarificación del caldo de fermentación. El término "solvente pesado" se refiere a un solvente que es menos volátil o que presenta un punto de ebullición superior al del alcohol de la solución acuosa que se debe de purificar. Por otro lado, el solvente pesado se añade directamente al caldo de fermentación. Por ejemplo, si se utiliza el glicerol para la producción del alcohol mediante fermentación, el glicerol sobrante se puede añadir directamente durante la etapa de fermentación. Después, el glicerol sobrante desempeñará el papel de solvente pesado durante la purificación del alcohol.

25 Se puede utilizar un solvente que presente un punto de ebullición superior al punto de ebullición del alcohol de la solución acuosa que se debe purificar. El solvente puede ser un solvente hidrófilo o hidrófobo.

30 Preferentemente, los solventes utilizados en los procedimientos de la presente invención se seleccionan de entre alcoholes, ésteres alquilmétilo (o etilo) de un ácido graso, aceites vegetales o hidrocarburos. Preferentemente, los ésteres alquilo de un ácido graso son ésteres metilo de un ácido graso.

Los alcoholes se seleccionan de entre polioles, como el glicerol, trimetilolpropano, 1,4-butanodiol, 1,2,6 hexanotriol. El alcohol preferido es el glicerol.

35 Los ésteres alquilo de un ácido graso se seleccionan preferentemente de entre ésteres alquilo de ácido esteárico, mirístico, linoleico, linolénico, oleico, palmítico o laurico, o de sus mezclas. El grupo alquilo que constituye el éster se selecciona preferentemente de entre grupos metilo, etilo o butilo.

40 Los aceites vegetales como el aceite de ricino, el aceite de la semilla de colza, el aceite de palma o el aceite de linaza también se pueden utilizar como solvente en los procedimientos de la presente invención. Los preferidos son los ésteres metilo, etilo o butilo del aceite de semilla de colza.

Más preferentemente, el solvente que se añade a la solución acuosa es el glicerol.

45 Preferentemente, un solvente como el glicerol, por ejemplo, se añade para alcanzar una proporción de por lo menos un 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% a 100% en peso de la solución acuosa. Resulta preferido que el solvente pesado, como el glicerol por ejemplo, se añada para alcanzar proporciones dentro de un intervalo de entre 10 a 40% en peso de la solución acuosa e incluso más preferentemente que el solvente pesado, como el glicerol por ejemplo, se añada para alcanzar unas proporciones en un intervalo de entre 10 a 30% en peso de la solución acuosa, preferentemente de entre 10% a 20% en peso de la solución acuosa.

50 En algunas formas de realización, el solvente se utiliza como producto de partida durante la fermentación. Después de que el solvente se haya consumido durante la fermentación, se añade más solvente para llevar a cabo la purificación del alcohol. La cantidad de solvente añadido se ajusta en función de la cantidad de solvente remanente en el caldo de fermentación. La cantidad de solvente residual presente en el caldo de fermentación dependerá de la tasa de consumo del solvente. Sin embargo, habitualmente después de la fermentación, la solución contiene menos del 10%, preferentemente menos del 5% y más preferentemente menos del 2% de solvente.

55 El solvente, el glicerol en particular, puede contener cloruro sódico en solución así como otros iones. Por consiguiente, sería beneficioso pretratar el solvente para eliminar algunos de los iones, preferentemente los aniones mediante una resina de intercambio de aniones.

60 Después de haber añadido el solvente a la solución acuosa, la solución acuosa se coloca en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de corto recorrido.

65 El producto evaporado contiene la mayor parte del alcohol. Preferentemente, el producto evaporado contiene por lo

menos 75%, 80%, 90% o por lo menos 95% del alcohol.

5 Típicamente, el producto evaporado comprende principalmente agua, alcohol y una pequeña cantidad de solvente y también puede contener algunas impurezas líquidas. El producto de fondo contiene sales; estas sales se cristalizan durante la evaporación del alcohol y se han expulsado mecánicamente por el flujo del solvente y por la espátula del evaporador. La mayoría de las sales minerales y orgánicas se extraen durante esta etapa de evaporación que se realiza en presencia del solvente en una proporción de por lo menos un 5%, preferentemente un 10% en peso de la solución acuosa que contiene el alcohol. Habitualmente, los cloruros de sodio, los cloruros de calcio, las sales de amonio, las sales de fosfato y otras sales se separan del alcohol en esta etapa. El producto de fondo también
10 contiene el solvente pesado y también puede contener algún alcohol residual, que no se ha evaporado. El alcohol residual resulta normalmente inferior al 10% y preferentemente inferior al 5% del alcohol de la solución acuosa.

15 En las formas de realización preferidas, el alcohol es 1,3-propanodiol y el solvente es glicerol. En estas formas de realización, el paso a través de un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto conlleva habitualmente evaporación del agua, de la acetona, del 1,3-propanodiol y una fracción menor del glicerol. El producto evaporado también puede contener algunas impurezas.

20 La evaporación tiene lugar bajo presión atmosférica, más ventajosamente al vacío. Preferentemente, la evaporación se realiza bajo una baja presión, preferentemente entre 0,1 y 200 mbar, más preferentemente entre 1 y 50 mbar. La temperatura de calentamiento se fija de manera que se maximice el rendimiento de la evaporación del alcohol.

25 Para la purificación del 1,3-propanodiol, la temperatura se fija entre 50°C y 250°C, preferentemente entre 100°C y 150°C.

30 En la presente invención se puede utilizar un evaporador que permita la expulsión mecánica de las sales con el solvente. La cantidad de solvente necesario para expulsar las sales al fondo del evaporador dependerá en gran medida de la tecnología del evaporador y/o de la tecnología del circuito de limpieza en el caso que el evaporador sea un evaporador agitado mecánicamente. En una forma de realización preferida de la invención, se utiliza un evaporador de película descendente, de película renovada, de película fina o de recorrido corto. Más preferentemente, se utilizará un evaporador de película renovada, de película fina o de corto recorrido, para minimizar la cantidad de solvente necesario para expulsar las sales al fondo del evaporador.

35 Ventajosamente, se utiliza una evaporación a presión baja es decir al vacío. Se obtiene un descenso sustancial de la temperatura de ebullición del alcohol mediante la reducción de la presión utilizada. Por consiguiente, se evita la degradación del alcohol.

40 Una etapa de evaporación satisfactoria proporcionará un rendimiento elevado del alcohol en el producto evaporado así como la cantidad de producto líquido de fondo suficiente para expulsar eficazmente las sales. Si el contenido del solvente pesado en la solución acuosa que contiene el alcohol es demasiado bajo, o bien se perderá una porción de alcohol en forma de producto líquido de fondo para asegurar que las sales se expulsan, o bien el producto líquido de fondo no será suficiente para evitar la contaminación de las sales. Antes de la evaporación, se añade el solvente pesado suficiente para obtener tanto un rendimiento elevado del alcohol en el producto evaporado así como una expulsión eficaz de las sales mediante el solvente pesado.

45 Si se añade el solvente suficiente antes de la evaporación, es posible evaporar el 100% del alcohol presente en la solución acuosa. Sin embargo, esto no es lo preferido ya que también requeriría la evaporación de una cantidad significativa de solvente pesado.

50 Aunque el producto evaporado contiene la mayor parte del alcohol, es preferible que se recupere una porción residual en el producto de fondo. El alcohol residual presente en el producto de fondo del evaporador puede ser una cantidad de por lo menos 1%, 2%, 5% o 10% del alcohol de la solución acuosa. Este alcohol residual presente en el producto de fondo después de la evaporación también se puede recuperar como se describe a continuación. De esta forma, se recupera aproximadamente 100% del alcohol en dos etapas de evaporación sucesivas. El hecho de se evapore menos del 100% del alcohol en la primera etapa de evaporación también evita la contaminación del alcohol evaporado con impurezas que permanecen en el producto de fondo.

55 Un experto en la materia será capaz de ajustar la cantidad de solvente para permitir una evaporación adecuada como se ha descrito anteriormente.

60 Después de la extracción de las sales mediante su expulsión de forma mecánica con el solvente pesado en un evaporador adecuado, se recupera el alcohol del producto evaporado y se puede purificar posteriormente. El alcohol se puede purificar posteriormente según una de las técnicas de purificación de alcohol conocidas, especialmente mediante destilación. Ventajosamente, se realizan tanto la desorción como la destilación primaria.

65 Opcionalmente, en la secuencia de destilación también se puede incluir una etapa de intercambio de iones y/o

adsorción, a modo de etapa de pulido, para maximizar la calidad del producto final. Estos procedimientos son bien conocidos por los expertos y están descritos en la bibliografía.

5 Otra etapa opcional del procedimiento de la presente invención es el ajuste del pH a $\text{pH} > 7$ durante la purificación. Aumentando el pH, los ácidos se pueden separar y eliminar como iones.

10 En las formas de realización preferidas, el procedimiento según la presente invención también comprende la extracción de agua que conduce a la concentración del producto evaporado que contiene el alcohol que se debe purificar. El agua se puede eliminar mediante diferentes técnicas conocidas por los expertos en la materia.

15 Preferentemente, el agua se extrae mediante evaporación. Preferentemente, la evaporación se realiza bajo presión reducida, preferentemente entre 1 a 50 mbar, más preferentemente entre 1 a 30 mbar. La temperatura se ajusta para vaporizar entre 5 a 90% del agua. Preferentemente, la temperatura se ajusta para vaporizar entre 70, 80 a 90% del agua. Bajo estas condiciones de funcionamiento, durante la evaporación del agua también se eliminan impurezas ligeras como ácidos orgánicos (ácido acético y ácido butírico).

20 Preferentemente, la purificación adicional del alcohol se lleva a cabo mediante técnicas de destilación. La eliminación mediante la destilación de los productos con un punto de ebullición inferior al del alcohol que se debe purificar y de los productos con un punto de ebullición superior al del alcohol que se debe purificar se realiza según las técnicas convencionales conocidas por los expertos en la materia. Preferentemente, las etapas de destilación se realizan a una presión inferior a 75 mbar. Durante la destilación primaria, los productos con un punto de ebullición inferior al del alcohol que se debe purificar son principalmente agua y ácidos orgánicos. Durante la desorción, los productos con un punto de ebullición superior al del alcohol que se debe purificar son principalmente el solvente pesado, una fracción de solvente menos volátil que el alcohol que se debe purificar y sales residuales no eliminadas en la etapa de evaporación previa.

25 Cuando se haya extraído la mayoría de sales, se puede realizar la purificación utilizando técnicas bien conocidas por los expertos. Las diferentes etapas de purificación se pueden realizar en diferente orden y se pueden realizar etapas adicionales para mejorar la pureza del producto final.

30 En las formas de realización, se puede realizar una etapa de intercambio de iones y/o adsorción entre las diferentes etapas de destilación o después de la etapa final de destilación. Estas técnicas se utilizan como una etapa final de perfeccionamiento para maximizar la calidad del producto.

35 Tal como se ha tratado anteriormente, el intercambio de iones es una técnica eficaz para la eliminación de sales de diferentes soluciones. Sin embargo, la extracción de una concentración elevada de sal requiere una regeneración o renovación frecuente de las resinas de intercambio de iones y está unida a unos costes operacionales elevados.

40 En los procedimientos de la presente invención, la mayoría de las sales orgánicas y minerales se extraen mediante cristalización y expulsión de las sales mediante el solvente durante la evaporación del alcohol.

45 El intercambio de iones se puede utilizar fundamentalmente para extraer las impurezas iónicas residuales. De esta forma se reduce la contaminación de la resina, impidiendo la regeneración y/o la sustitución frecuente de las resinas de intercambio de iones y evitando unos costes operacionales elevados. En los procedimientos de la presente invención, las llamadas resinas de intercambio de iones se pueden utilizar además para la extracción de otras impurezas. Por ejemplo, las resinas de intercambio de iones se pueden utilizar para la adsorción de diferentes impurezas orgánicas.

50 El intercambio de iones es una técnica conocida y se puede realizar con una de las resinas adecuadas. En unas formas de realización preferidas, las resinas de intercambio de iones se seleccionan de entre resinas de intercambio de aniones fuertes, resinas de intercambio de aniones débiles, resinas de intercambio de cationes fuertes, resinas de intercambio de cationes débiles, o sus mezclas, por ejemplo, las conocidas resinas de intercambio de iones de tipo de lecho mixto. La etapa de intercambio de iones puede consistir en un tratamiento con una combinación de las resinas de intercambio de iones indicadas anteriormente.

55 La purificación adicional del alcohol puede comprender además la adsorción de impurezas de los sólidos adsorbentes. El término "adsorción" se refiere a la recolección de las impurezas sobre la superficie de un adsorbente sólido. Esta etapa de adsorción permite la extracción de impurezas, que están unidas al adsorbente sólido por una atracción química o física.

60 En los procedimientos de la presente invención, se utilizan el carbón activado u otros adsorbentes sólidos para extraer las impurezas que crean el color o el olor en el alcohol purificado. Tal como se ha descrito anteriormente, las resinas de intercambio de iones también se pueden utilizar para la adsorción de estas impurezas. En unas formas de realización preferidas, la adsorción y/o el intercambio de iones se realizan después de la destilación, reduciendo de este modo la contaminación del adsorbente sólido y minimizando los costes.

65

En unas formas de realización preferidas, se realiza una etapa de intercambio de iones y/o una etapa de adsorción al final de la secuencia de destilación, para producir alcohol puro a partir del alcohol destilado. Dependiendo de la resina o adsorbente utilizado, será necesaria la adición de agua en el alcohol destilado para evitar la degradación de la resina o la degradación del sólido adsorbente y/o para disminuir la viscosidad, aumentando de esta forma los coeficientes de transferencia de masa y de la eficacia de la adsorción. En este punto, es posible que se deba añadir agua en unas proporciones dentro de un intervalo de entre 1 a 100%, más preferentemente de entre 10 a 20%.

En unas formas de realización preferidas, después de la recuperación del alcohol a partir del producto evaporado, el solvente pesado se recupera a partir del producto de fondo. El solvente se recupera, se regenera y después se recicla para el proceso de purificación o para el proceso de fermentación. Otra ventaja de la recuperación del solvente es que el alcohol residual, que no se ha evaporado durante la primera etapa de evaporación, se recuperará y se reciclará, mejorando de esta forma el rendimiento de la recuperación del alcohol de todo el proceso. El solvente se puede recuperar según un procedimiento adecuado y después reciclarse en el proceso de purificación. Preferentemente, el solvente se recupera mediante filtración, destilación o utilizando otra etapa de evaporación con película descendente o con película fina con un solvente menos volátil.

Preferentemente, el solvente utilizado en la primera etapa de evaporación es un solvente hidrófilo como el glicerol. La primera etapa de evaporación realizada en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto permite la extracción de la mayoría de las sales. Después de la evaporación, se obtiene un producto evaporado que contiene la mayoría del alcohol y un producto de fondo que contiene el solvente hidrófilo, sales y un poco de alcohol residual, que no se ha evaporado. Cuando se utiliza un solvente hidrófilo en la primera etapa de evaporación, el solvente hidrófilo y el alcohol residual se pueden recuperar y reciclar ventajosamente en el proceso añadiendo un solvente hidrófobo al producto de fondo y realizando una segunda etapa de evaporación en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de corto recorrido.

En una forma de realización preferida, los procedimientos de la presente invención comprenden además las siguientes etapas:

- adición de un solvente hidrófobo al producto de fondo que contiene el solvente hidrófilo, las sales y el alcohol residual, para alcanzar una proporción de solvente hidrófobo de por lo menos un 5% en peso, en el que el solvente hidrófobo presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del solvente hidrófilo;
- alimentar con el producto de la etapa anterior un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto, para la evaporación del solvente hidrófilo y del alcohol residual y expulsar las sales cristalizadas por el solvente hidrófobo, en el que se obtiene el producto evaporado que contiene el solvente hidrófilo, el alcohol residual y el solvente hidrófobo;
- decantación del producto evaporado para obtener una primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual y una segunda fase que comprende el solvente hidrófobo;
- reciclado de la primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual.

Para la recuperación del solvente hidrófilo y el alcohol residual del producto de fondo se puede utilizar un solvente hidrófobo que es menos volátil que los solventes hidrófilos.

Los solventes hidrófobos incluyen ésteres de alquilo seleccionados preferentemente de entre ésteres alquilo de ácido esteárico, mirístico, linoléico, linolénico, oleico, palmítico o láurico, o sus mezclas. El grupo alquilo que constituye el éster se selecciona preferentemente de entre los grupos metilo, etilo o butilo. Ventajosamente, el solvente hidrófobo se compone de ésteres de metilo de la semilla de colza (RME).

Preferentemente, el solvente hidrófobo se añade para alcanzar una proporción de por lo menos un 5% en peso del producto de fondo, preferentemente para alcanzar una proporción dentro de un intervalo de entre 50% a 200% en peso del producto de fondo.

Para la recuperación del solvente hidrófilo y del alcohol residual del producto de fondo, el solvente hidrófobo se añade para alcanzar una proporción dentro de un intervalo de entre 5% a 500% del producto de fondo. Preferentemente, el solvente hidrófobo se añade para alcanzar una proporción de por lo menos un 5%, 10%, 20%, 50%, 100%, 200%, 300%, 400% o por lo menos 500%. Más preferentemente, el solvente pesado se añade en proporciones dentro de un intervalo de entre 50% a 200% del producto de fondo.

Durante la evaporación, una parte del solvente hidrófobo se puede evaporar. El producto evaporado contiene solvente hidrófilo, alcohol residual y solvente hidrófobo. Tal como se ha descrito anteriormente, el alcohol residual es una fracción pequeña del alcohol presente inicialmente en el caldo de fermentación. Igualmente, el solvente hidrófobo que se puede evaporar durante la segunda etapa de evaporación representa una fracción pequeña del solvente hidrófobo.

Preferentemente, el solvente hidrófilo y el alcohol residual se separaran fácilmente del solvente hidrófobo mediante decantación. De esta forma, el solvente hidrófobo se recicla a partir de los vapores condensados. Se obtienen una

primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual, y una segunda fase que comprende el solvente pesado.

Esta primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual se recicla en el proceso. Especialmente, los productos reciclados (solvente hidrófilo y alcohol) se pueden añadir como solvente para el caldo de fermentación filtrado de la etapa b) de los procedimientos descritos anteriormente.

Después de esta segunda etapa de evaporación en un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto, el solvente hidrófobo y las sales se recuperan en el fondo del evaporador. Ventajosamente, el solvente hidrófobo se recicla lavando con agua el producto recuperado en el fondo del evaporador para recuperar las sales en la fase acuosa seguido de la separación de las dos fases líquidas. Después, el solvente hidrófobo sin la sal se recicla en el procedimiento.

Figuras

Figura 1: Procedimiento para la purificación de 1,3-propanodiol mediante la adición de un solvente menos volátil que 1,3-propanodiol para expulsar mecánicamente las sales cristalizadas en un evaporador de película descendente o de película renovada. (1) Microfiltración. (2) Ultrafiltración. (3) Nanofiltración. (4) Evaporación del agua. (5) Adición del solvente. (6) Evaporación en una película descendente o una película renovada en la que se recuperan 1,3-propanodiol, productos ligeros y una fracción de los productos pesados en la fase de vapor en la que las sales al cristalizarse en el evaporador y son expulsadas mecánicamente al fondo del evaporador por el flujo del solvente y la eliminación. (7) Destilación primaria: eliminación de las impurezas ligeras mediante destilación. (8) Desorción: eliminación de las impurezas pesadas mediante destilación.

Figura 2: Procedimiento para la purificación de 1,3-propanodiol mediante la adición de un solvente menos volátil que 1,3-propanodiol para expulsar mecánicamente las sales cristalizadas en un evaporador de película descendente o de película renovada. (1) Evaporación del agua (2) Adición del solvente (3) Evaporación en una película descendente o una película renovada: se recuperan 1,3-propanodiol, productos ligeros y una fracción pequeña de los productos pesados en la fase de vapor en la que las sales cristalizan en el evaporador y son expulsadas mecánicamente al fondo del evaporador por el flujo del solvente y eliminación. (4) Destilación primaria. (5) Desorción.

Figura 3: Procedimiento para la purificación de 1,3-propanodiol mediante la adición de un solvente hidrófilo menos volátil que 1,3-propanodiol para expulsar mecánicamente las sales cristalizadas en un evaporador de película descendente o de película renovada, y mediante el reciclado del solvente hidrófilo con una segunda etapa de evaporación: (1) Mezcla del solvente hidrófilo con una mezcla rica en sales que contiene 1,3-propanodiol (a). El solvente hidrófilo se encuentra tanto por el producto fresco (b) como en el flujo reciclado (k). (2) Evaporación en una película descendente o una película renovada: se recuperan 1,3-propanodiol, productos ligeros y una fracción pequeña de los productos pesados en el destilado (d) en el que las sales cristalizan en el evaporador y son expulsadas mecánicamente al fondo del evaporador (e) por el flujo del solvente hidrófilo y destilación primaria. (3) Mezcla del flujo rico en sales (e) con un solvente pesado hidrófobo que es menos volátil que el solvente hidrófilo. El solvente hidrófilo se encuentra tanto por el producto fresco (f) como en los flujos reciclados (g) y (h). (4) Evaporación en una película descendente o una película renovada: se recuperan 1,3-propanodiol residual y solvente hidrófilo en el destilado (j) en el que las sales cristalizan en el evaporador y son expulsadas mecánicamente al fondo del evaporador (l) por el flujo del solvente hidrófilo y por la destilación primaria. (5) Separación de las dos fases líquidas, para reciclar el solvente hidrófobo (g) y la mezcla de 1,3-propanodiol residual y solvente hidrófilo (k). (6) Adición de agua (m) para recuperar las sales y las impurezas hidrófilas del solvente hidrófobo. (7) Separación de las dos fases líquidas del flujo mezclado (n), para reciclar el flujo de solvente hidrófobo sin sales (h) y para extraer las sales del procedimiento a través del flujo acuoso (o).

Figura 4: Procedimiento para la purificación de 1,3-propanodiol mediante la adición de un solvente hidrófilo menos volátil que 1,3-propanodiol para expulsar mecánicamente las sales cristalizadas en un evaporador de película descendente o de película renovada y mediante la eliminación de trazas residuales de contaminantes mediante una etapa opcional de intercambio de iones y/o adsorción: (1) Clarificación de la fermentación. (2) Destilación del agua. (3) Adición del solvente. (4) Evaporación en una película descendente o una película renovada en la que se recuperan 1,3-propanodiol, productos ligeros y una fracción de los productos pesados en la fase de vapor en el que las sales cristalizan en el evaporador y son expulsadas mecánicamente al fondo del evaporador por el flujo del solvente hidrófilo y eliminación. (5) Etapa opcional de intercambio de iones y/o adsorción en una resina de intercambio, carbón activado u otros sólidos adsorbentes, para la extracción de las impurezas iónicas residuales y/o las impurezas responsables de la aparición de color (6) Destilación primaria (7) Etapa opcional de intercambio de iones y/o adsorción en resina de intercambio, carbón activado u otros sólidos adsorbentes, para la extracción de las impurezas iónicas residuales y/o las impurezas responsables de la aparición de color (8) Desorción (9) Etapa opcional de intercambio de iones y/o adsorción en resina de intercambio, carbón activado u otros sólidos adsorbentes, para la extracción de las impurezas iónicas residuales y/o las impurezas responsables de la aparición de color.

Estos ejemplos, si bien indican unas formas de realización preferidas de la invención, se proporcionan a modo de

ilustración solamente.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Para los experimentos siguientes se utilizó como material de partida un caldo de fermentación filtrado que contenía 1,3-propanodiol (PDO) (A1).

10 Filtración del caldo de fermentación que comprende las dos etapas siguientes:

1. Límite de microfiltración 0,22 μm .
2. Límite de ultrafiltración 30 kD.

El permeado de la ultrafiltración se analizó mediante HPLC y los resultados se presentan en la Tabla 1.

15

Tabla 1: composición del caldo de fermentación PDO microfiltrado y ultrafiltrado (Mezcla A1)

Análisis orgánico		Análisis iónico	
Compuesto	Concentración g/l	Ión	Concentración g/l
Glicerol	14,4	Na ⁺	2,8
1,3-propanodiol (PDO)	60,2	NH ₄ ⁺	6,5
Acetato	1,2	K ⁺	0,7
Butirato	11,2	Mg ²⁺ y Ca ²⁺	<0,1
Lactato	4,4	Cl ⁻	4,2
Etanol	0,6	SO ₄ ²⁻	0,6
		PO ₄ ³⁻	0,6
Agua: c.s.p 1L			

20 El caldo de fermentación filtrado (A1) se concentró primero mediante evaporación. El caldo de fermentación filtrado (A1) (27 kg) se colocó en un evaporador de tipo termosifón. La presión operativa máxima fue de 130 mbar. Se evaporó la solución 71,9% del peso total. El contenido de agua en el producto de la parte superior fue superior a 99% peso total. La fracción de PDO en la mezcla concentrada (B1) fue 20,6% del peso total. Por consiguiente, el rendimiento del PDO fue 95,8% del peso total.

25 Se realizó una segunda etapa de evaporación a una presión de 40 mbar hasta 30 mbar: el producto concentrado (B1) se calentó a una temperatura de 40°C hasta 70°C. Se evaporaron 3,18 kg de B1. La fracción evaporada final (porcentaje en peso de la mezcla inicial (A1)) fue de 83,9% del peso total. La fracción de PDO del producto concentrado final (C1) fue 34,0% del peso total. Por consiguiente, el rendimiento del PDO en la segunda etapa de evaporación fue 95,2% del peso total.

30

A este nivel de concentración, no se produjo cristalización de las sales.

35 Después, se añadió el glicerol (310 g) al producto concentrado final (C1) (4,34 kg), para alcanzar una fracción de peso de glicerol del 15%. El glicerol, se adquirió de Sigma-Aldrich (pureza de 99%– análisis mediante GC), y se utilizó sin purificación adicional. La mezcla rica en glicerol obtenida (D1) se colocó en un evaporador de laboratorio de película fina renovada que presentaba un condensador interno. La presión operativa se fijó en 1 mbar. La temperatura de calentamiento se fijó en 125°C.

40 Los compuestos valiosos, incluyendo la mayor parte del PDO, se evaporaron. Se evitó el depósito de sales cristalizadas mediante el raspado de la pared del evaporador y mediante un flujo continuo de glicerol. Las sales, los compuestos pesados y una parte significativa del glicerol se recogieron del producto de fondo. La masa recuperada del destilado (E1) fue de 3,1 kg. La fracción de peso del PDO en el destilado (E1) fue de 42,4%. Por consiguiente, el rendimiento del PDO en la etapa de eliminación de sal descrita anteriormente fue de 94,7%.

45 Tabla 2: Análisis cuantitativo de las especies iónicas en el destilado (mezcla E1)

Ión	Concentración g/l	
	Caldo de fermentación filtrado (A1)	Destilado (E1)
Na ⁺	2,8	0,23 a 0,3
K ⁺	0,7	0,04 a 0,06
Cl ⁻	4,2	0,4 a 0,5
SO ₄ ²⁻	0,6	0,04 a 0,007
PO ₄ ³⁻	0,6	0,03 a 0,05
Masa kg	27,0	3,1

Los valores descritos en la Tabla 2 confirman que la eficacia de la eliminación de sal fue de hasta el 99%.

Después, la mezcla (E1) se calentó bajo una presión de 40 mbar hasta 30 mbar. La temperatura de calentamiento se fijó a una temperatura de 30-40°C. Se evaporaron 36,8% peso total de la solución. La fracción de peso de PDO en el residuo (F1) fue de 69,0%. Por consiguiente, el rendimiento del PDO fue de hasta el 99%.

Después, se obtuvo PDO puro (>99,5%- análisis por HPLC) a partir del residuo (F1) mediante destilación del lote al vacío. La presión de la parte superior se fijó entre 1 a 10 mbar, preferentemente a 5 mbar. El proceso de destilación incluyó las dos etapas siguientes: extracción de los componentes ligeros y producción del PDO. Una proporción elevada de reflujo durante la extracción de los componentes ligeros aseguró una fracción de PDO baja en el destilado extraído. La proporción elevada de reflujo durante la producción del PDO aseguró una concentración baja de componentes pesados y una pureza del PDO elevada en el producto de la parte superior. Se obtuvo una masa de 930 g de PDO con una pureza superior al 99,5% (análisis por HPLC). Por consiguiente, el rendimiento de destilación del lote fue de 68,8%.

Ejemplo 2

Para los experimentos siguientes, se utilizó como material de partida un caldo de fermentación filtrado que contenía 1,3-propanodiol (PDO) (A2). La filtración del caldo de fermentación que comprende las dos etapas siguientes:

1. Límite de microfiltración 0,22 µm.
2. Límite de ultrafiltración 30 kD.

El permeado de la ultrafiltración se analizó mediante HPLC y los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición del caldo de fermentación PDO microfiltrado y ultrafiltrado (Mezcla A2)

Análisis orgánico		Análisis iónico	
Compuesto	Concentración g/l	Ión	Concentración g/l
Glicerol	5,1	Na ⁺	2,3
1,3-propanodiol (PDO)	60	NH ₄ ⁺	4,6
Acetato	1,5	K ⁺	0,6
Butirato	12,3	Mg ²⁺ et Ca ²⁺	<0,1
Lactato	3,5	Cl ⁻	4,3
Etanol	0,3	SO ₄ ²⁻	0,5
		PO ₄ ³⁻	0,6
Agua: c.s.p 1L			

El caldo de fermentación filtrado (A2) se concentró primero mediante evaporación. El caldo de fermentación filtrado (A2) (25 kg) se colocó en un evaporador por lotes provisto de una columna de rectificación. La presión operativa máxima fue de 500 mbar. Se evaporó 85% del peso total de la solución. La fracción de PDO de la mezcla concentrada (B2) fue de 39,1% peso total. Por consiguiente, el rendimiento del PDO fue del 98% peso total.

A este nivel de concentración, no se produjo cristalización de las sales.

Después, se añadió el glicerol (760 g) al producto concentrado (B2) (3,75kg), para alcanzar una fracción en peso de glicerol del 20%. El glicerol, se adquirió de Sigma-Aldrich (99% de pureza – análisis mediante GC), y se utilizó sin purificación adicional. La mezcla rica en glicerol obtenida (C2) se colocó en un evaporador de laboratorio de película fina que presentaba un condensador interno. La presión operativa se fijó en 25 mbar. La pared se calentó a una temperatura de 170°C hasta 175°C.

Los compuestos valiosos, incluyendo la mayor parte del PDO, se evaporaron. Se evitó el depósito de sales cristalizadas mediante el raspado de la pared del evaporador y mediante un flujo continuo de glicerol. Las sales, los compuestos pesados y parte del glicerol se acumularon en el producto de fondo. La masa del destilado recuperada (D2) fue de 3,5 kg. La fracción de peso del PDO en el destilado (D2) fue de 39,7%. Por consiguiente, en la etapa de eliminación descrita anteriormente, el rendimiento del PDO fue de 96,4%.

Ejemplo 3

Para los ejemplos siguientes, se utilizó como materia de partida el residuo remanente en el evaporador de película fina durante la operación descrita en el Ejemplo 2 (A3). El residuo se compone principalmente de glicerol, sales y compuestos pesados, y contiene el 1,3-propanodiol (PDO) restante, que no se evaporó en la operación descrita en el Ejemplo 2. La composición de esta mezcla (A3) se describe a continuación: las fracciones en peso del glicerol y del PDO se determinaron mediante análisis utilizando HPLC, mientras que las fracciones de las sales y los componentes pesados se estimaron basándose en el análisis inicial del caldo de fermentación, y a los diferentes

factores de concentración de las etapas de purificación previas. Es importante destacar que una gran parte de las sales inorgánicas y de las impurezas pesadas (por ejemplo, los productos de descomposición de proteínas) está en forma cristalizada o precipitada en la mezcla (A3). Por consiguiente, los resultados del análisis mediante HPLC se corrigieron para obtener la fracción en peso real del PDO o el glicerol en la mezcla total.

5

Tabla 4: Composición del residuo remanente en el evaporador de película fina, como se ha descrito en el Ejemplo 2

Compuesto	Concentración % en peso
Glicerol	50%
1,3-propanodiol (PDO)	4%
Sales inorgánicas, en forma diluida o en forma cristalizada	30-35%
Compuestos pesados (no identificados)	c.s.p. 100%

10

Después, se añadió una mezcla de ésteres de metilo de la semilla de colza (RME) al residuo (A3) para alcanzar una proporción de 1,5 de RME a 1 de residuo. La mezcla bifásica líquido-líquido obtenida (C3) se mezcló rigurosamente y se colocó en un evaporador de laboratorio de película fina que presentaba un condensador interno. La presión operativa se fijó en 1 mbar. Después, la pared se calentó a una temperatura de 150°C hasta 155°C. Al final de la operación, se había colocado en el evaporador una masa de 775 g de mezcla (C3).

15

Los compuestos valiosos, que incluyen la mayor parte del PDO y del glicerol, se evaporaron y se obtuvieron en el destilado (D3), así como la parte más volátil de la mezcla de RME.

20

El destilado (D3) contenía RME hidrófobos, que no son miscibles en la fase PDO-glicerol hidrófila, así que las dos fases se separan por decantación. La masa del destilado total (D3) producida es de aproximadamente 310 g. La fase líquida ligera obtenida por decantación consiste en 175 g de RME. La fase líquida pesada obtenida por decantación consiste en 126 g de una mezcla que contiene 82,7% en peso de glicerol y 8,9% en peso de PDO. Por consiguiente, el rendimiento de recuperación del PDO es superior al 90%, mientras que el rendimiento de la recuperación del glicerol es de aproximadamente 67%.

25

Se evitó el depósito de sales cristalizadas mediante el raspado de la pared del evaporador y un flujo continuo de RME en la pared. Las sales, los compuestos pesados y el RME restante se recogieron en el producto de fondo (E3). Se añadió agua en una proporción de 3:1 al producto de fondo (E3), para recuperar las sales y los compuestos hidrófilos pesados en una fase acuosa, y recuperar una fase hidrófoba de RME casi pura. La suma de las masas de RME recuperadas después de las dos etapas de decantación representa más del 97% de la masa inicial colocada en el evaporador. Por consiguiente, la pérdida de RME debida a su solubilidad en las fases hidrófilas se considera insignificante.

30

Esta operación mostró que se recupera casi la totalidad del PDO en la fase pesada del destilado, así como un 70% del glicerol. Las sales y los compuestos pesados se transfirieron a un flujo acuoso, que no contenía más productos valiosos y se podía perder. La mayor parte del PDO y del glicerol se recuperan en un flujo sin sales, que se podría utilizar como un "solvente pesado" tal como se describe en la invención, por ejemplo, para recuperar el PDO a partir de un caldo de fermentación concentrado.

35

Ejemplo 4

40

Para los experimentos siguientes, se utilizó como materia de partida una muestra del 1,3-propanodiol (PDO) purificada mediante el proceso de destilación descrito en la invención. El análisis de esta muestra de PDO destilado mostró una pureza superior al 99% en peso total, pero mostró que permanecían trazas de impurezas orgánicas, por ejemplo, ésteres o compuestos clorados. Estas impurezas conducen a unas conductividad y absorbancia residual elevadas.

45

Por consiguiente, se utilizaron el intercambio de iones y la adsorción como técnicas de purificación de perfeccionamiento para alcanzar una calidad superior. Primero, se trató el PDO destilado mediante intercambio de iones en un lecho mixto de resina de intercambio de iones. La resina de intercambio de iones se adquirió de Purolite (resina de lecho mixto MB400 - gel de poliestireno reticulado con divinilbenzeno, con grupos funcionales compuestos por un 40% de ácido sulfónico, y un 60% de amonio cuaternario), y se enjuagó cinco veces antes de su uso. Una etapa de enjuague consistió en el lavado de la resina durante 10 minutos con agua osmotizada, con una proporción de masa agua: resina de 4.

50

55

Se añade un poco de agua al PDO destilado antes de tratarlo para evitar la degradación de la resina: se añadió agua hasta que la fracción del agua en peso alcanzó el 20%. El tratamiento se realizó en forma de lotes, con una fracción en peso de la resina en la mezcla total del 19%.

La tabla siguiente proporciona la conductividad y la absorbancia medidas del PDO hidratado como una función del tiempo de contacto de la resina. La operación se realizó en forma de lotes, la resina y el producto se mezclaron con rigor durante la operación.

5

Tabla 5: Conductividad y absorbancia de una muestra de PDO tratada por intercambio de iones

Tiempo de contacto de la resina (h)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Absorbancia (UV 270 nm)
0,0 (muestra inicial)	1,3	4,6990
1,0	0,3	1,9310
2,0	0,2	1,2030
3,0	0,2	0,8666
4,0	0,2	0,6665
5,0	0,2	0,3756
15,0	0,2	0,1098

La disminución de la conductividad confirmó que las impurezas iónicas residuales que no se eliminaron mediante el procedimiento de destilación se extrajeron mediante el tratamiento de intercambio de iones. El análisis mediante CG confirmó que la mayoría de las impurezas orgánicas responsables del color también se eliminaron mediante el tratamiento de intercambio iones.

Después, la mezcla de PDO y agua tratada mediante el intercambio de iones se trata por adsorción en carbón activado. El carbón activado se adquirió de CECA (GAC 1240), y se utilizó sin tratamiento preliminar. La etapa de adsorción se realiza en modo de lotes, con una fracción en peso del carbón activado en la mezcla total de un 20%.

La tabla siguiente proporciona las medidas de la absorbancia del PDO hidratado en función del tiempo de contacto de los absorbentes.

20

Tabla 6: absorbancia de una muestra de PDO tratada mediante adsorción en un carbón activado

Tiempo de contacto de la resina (h)	Tiempo de contacto del carbón activado (h)	Absorbancia (UV 270nm)
5,0	0,0	0,3756
5,0	4,0	0,0139
5,0	7,0	0,0020
15,0	0,0	0,1098
15,0	4,0	0,0042
15,0	7,0	0,0020

Los resultados anteriores confirman que en una configuración, el intercambio de iones y la adsorción en carbón activado permite disminuir significativamente la conductividad y/o la absorbancia del PDO destilado obtenido mediante el procedimiento descrito en la invención. Por consiguiente, tanto el intercambio de iones como la adsorción son técnicas relevantes para alcanzar una pureza muy elevada del producto final.

Ejemplo 5

Se utilizó como material de partida un caldo de fermentación filtrado que contenía 1,2-propanodiol (MPG) (A1) para los siguientes experimentos,

La filtración del caldo de fermentación consistió en un límite de microfiltración de 0,65 μm .

35

El permeado de la microfiltración se analizó mediante HPLC y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Composición del caldo de fermentación MPG microfiltrado (mezcla A1)

Análisis orgánico		Análisis iónico	
Compuesto	Concentración %	Ión	Concentración g/l
1,2-propanodiol (MPG)	4,43	Na^+	0,47
Citrato	0,02	NH_4^{++}	4,29
Glucosa	0,05	K^+	0,54
Succinato	0,10	Mg^{2+}	0,09
Glicerol	0,05	Ca^{2+}	0,02
Acetato	0,77	Cl^-	0,05

Hidroxiacetona	0,31	SO ⁴⁻	4,91
Etanol	0,04	PO ⁴⁻	0,40
Piruvato	0,17		
Metilglioxal	0,02		
Agua: c.s.p. 1L			

5 El caldo de fermentación filtrado (A1) se concentró primero mediante evaporación. El caldo de fermentación filtrado (A1) (51,0 kg) se colocó en un evaporador de tipo termosifón. La presión operativa máxima fue de 120 mbar. Se evaporaron 91,5% en peso total de la solución. El producto de la parte superior estaba compuesto principalmente de agua, y contenía 0,36% peso total de MPG. La fracción de MPG en la mezcla concentrada (B1) fue de 42,1% peso total. Por consiguiente, el rendimiento del MPG fue 80,8% del peso total.

A este nivel de concentración, no hubo cristalización de las sales.

10 Después, se añadió glicerol al producto concentrado (B1) para alcanzar una fracción en peso de glicerol de 20% del peso total. El glicerol se adquirió de Sigma-Aldrich (99% de pureza – análisis mediante GC), y se utilizó sin purificación adicional. La mezcla obtenida rica en glicerol (C1) se colocó en un evaporador de laboratorio de película fina renovada que presentaba un condensador interno. La presión operativa se fijó en 50 mbar. La temperatura de calentamiento se fijó desde 130°C hasta 150°C.

15 Los compuestos valiosos, que incluyen la mayor parte del MPG, se evaporaron. Se evitó la formación el depósito de sales cristalizadas mediante el raspado de la pared del evaporador y mediante un flujo continuo de glicerol. Las sales, los compuestos pesados y una parte significativa del glicerol se acumularon en el producto de fondo. La masa recuperada del destilado (D1) fue de 1,06 kg y la proporción de la masa del destilado para colocar fue de 64,3%. La fracción en peso del MPG en el destilado (D1) fue de 50,8%. Por consiguiente, el rendimiento del MPG en la etapa de eliminación de sal descrita anteriormente fue de 97,0%.

25 Las sales, así como las impurezas insolubles pesadas, se extrajeron eficazmente del caldo de fermentación mediante la etapa de evaporación descrita anteriormente. Después, el destilado (D1) se trató mediante sucesivas etapas de destilación a niveles de presión de 10 a 70 mbar, y las temperaturas de calentamiento de 80 a 120°C, para proporcionar un PG casi puro. Se produjeron tres muestras con una pureza superior al 99% (medido mediante HPLC), sin ninguna traza de impurezas indicadas en la Tabla 7.

30 Referencias

Documentos de patente citados en la descripción

EP 1 218 327
 US 7.056.439
 35 EP 1 103 618
 WO 2004/101479
 US 6.361.983
 US 5.254.467
 WO 2009/068110
 40 US 2004/222153

Documentos no de patente citados en la descripción

Gong *et. al.*, Desalination 191 (2006) 193-199
 45 Gong *et. al.*, Desalination 16 1 (2004) 169-1 78
 Zhi-Long Xiu and An-Ping Zeng, Appl. Microbiol. Biotechnol., 78:917-926, 2008

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación que comprende las etapas siguientes:
- 10 a) clarificar el caldo de fermentación para obtener una solución acuosa que contiene el alcohol,
- 15 b) añadir un solvente a la solución acuosa para alcanzar una proporción de solvente de por lo menos un 10% en peso, en el que el solvente presenta un punto de ebullición superior al punto de ebullición del alcohol que se debe purificar,
- 15 c) alimentar con la solución acuosa que contiene el solvente un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto para evaporar el alcohol que se debe purificar y extraer las sales cristalizadas por el solvente,
- 20 d) recuperar el alcohol.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol que se debe purificar a partir del caldo de cultivo es el 1,3-propanodiol.
- 25 3. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la clarificación del caldo de fermentación en la etapa a) se realiza mediante filtración.
- 25 4. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según la reivindicación 3, en el que la filtración consiste en etapas sucesivas de microfiltración, ultrafiltración y/o nanofiltración.
- 30 5. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además la extracción de agua de la solución acuosa que contiene el alcohol obtenido en la etapa a).
- 35 6. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que en la etapa b) se añade un solvente para alcanzar una proporción comprendida entre 10% y 20% en peso de la solución acuosa.
- 40 7. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa b) el solvente que se añade a la solución acuosa, es el glicerol.
- 40 8. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el solvente es un solvente hidrófilo y en la etapa c) se obtienen un producto evaporado que contiene el alcohol y un producto de fondo que contiene un solvente hidrófilo, sales y alcohol residual.
- 45 9. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según la reivindicación 8, en el que se reciclan el solvente hidrófilo y el alcohol residual contenidos en el producto de fondo.
- 50 10. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según la reivindicación 9, en el que el reciclado del solvente hidrófilo y del alcohol residual comprende las etapas siguientes:
- 55 - añadir un solvente hidrófobo al producto de fondo que contiene el solvente hidrófilo, las sales y el alcohol residual, para alcanzar una proporción de solvente hidrófobo de por lo menos un 5% en peso, en el que el solvente hidrófobo presenta un punto de ebullición que es superior al punto de ebullición del solvente hidrófilo,
- 55 - alimentar con el producto de la etapa anterior un evaporador de película descendente, un evaporador de película renovada, un evaporador de película fina o un evaporador de recorrido corto para evaporar el solvente hidrófilo y el alcohol residual y extraer las sales cristalizadas por el solvente hidrófobo, en el que se obtiene un producto evaporado que contiene el solvente hidrófilo, el alcohol residual y el solvente hidrófobo;
- 60 - decantar el producto evaporado para obtener una primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual y una segunda fase que comprende el solvente hidrófobo;
- 60 - reciclar la primera fase que comprende el solvente hidrófilo y el alcohol residual.
- 65 11. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según la reivindicación 10, en el que el solvente hidrófobo se añade para alcanzar una proporción comprendida entre 50% y 200% en peso del producto de fondo.

- 5 12. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que el solvente hidrófobo está compuesto por ésteres de metilo de aceite de colza (RME).
13. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende una purificación adicional del alcohol recuperado en la etapa d).
- 10 14. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según la reivindicación 13, en el que la purificación adicional del alcohol comprende la extracción mediante destilación de productos y/o azeótropos que presentan un punto de ebullición inferior al del alcohol que se debe purificar; y la extracción mediante destilación de productos y/o azeótropos que presentan un punto de ebullición superior al del alcohol que se debe purificar.
- 15 15. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, en el que la purificación adicional del alcohol comprende la extracción de agua mediante evaporación.
- 20 16. Procedimiento para la purificación de un alcohol a partir de un caldo de fermentación según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, en el que la purificación adicional del alcohol comprende el intercambio de iones y/o la adsorción.

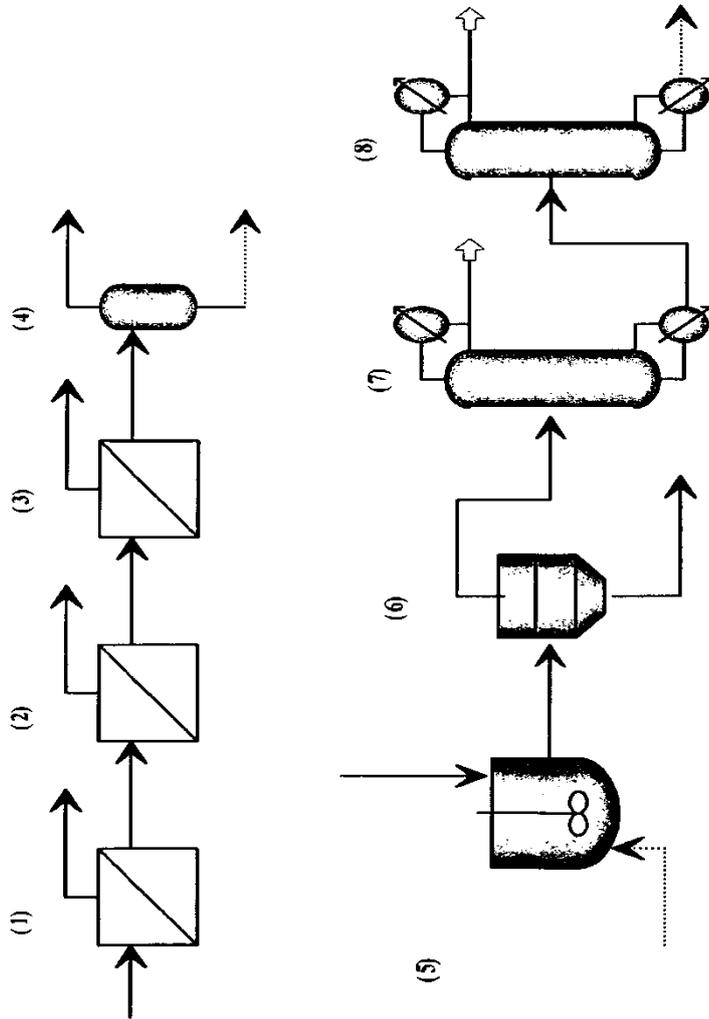


FIG. 1

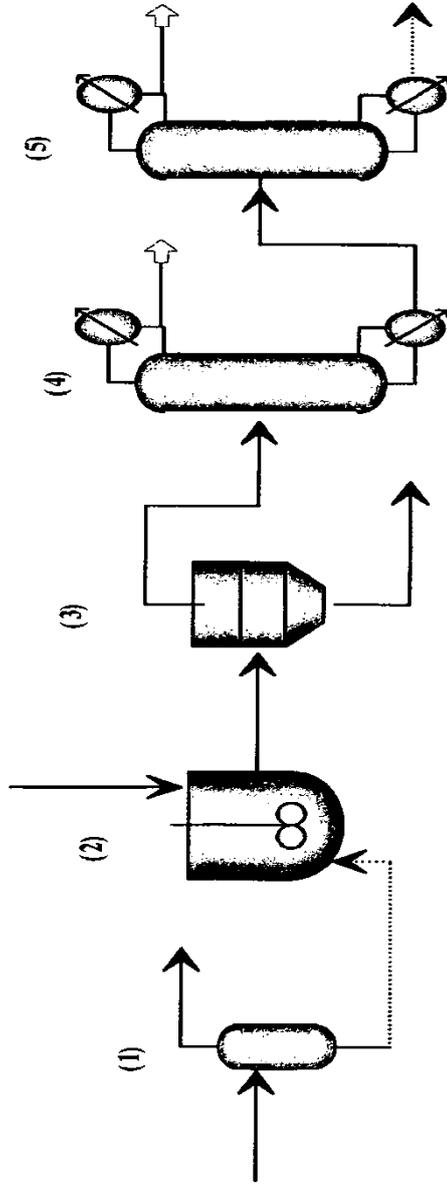


FIG. 2

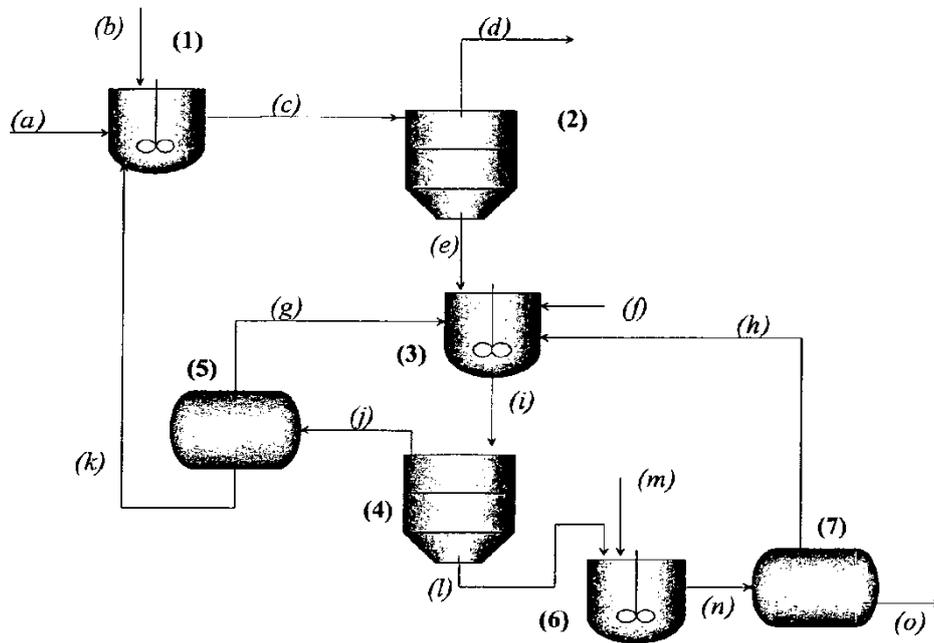


FIG. 3

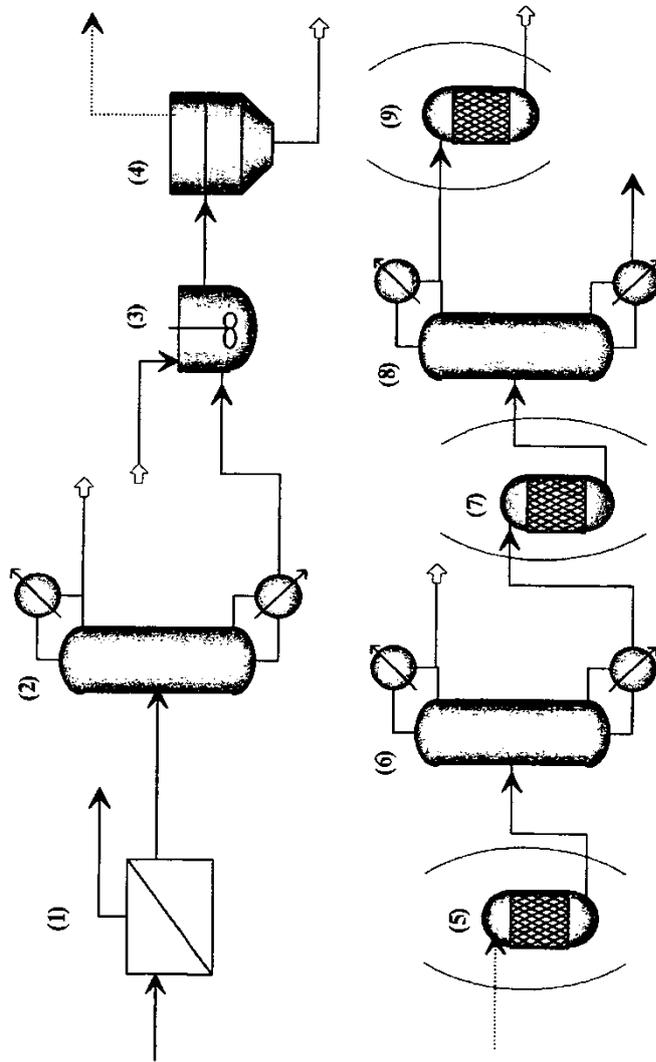


FIG. 4