

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 344**

51 Int. Cl.:

**B01D 11/00** (2006.01)  
**B01D 11/04** (2006.01)  
**C02F 1/26** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2006.01)  
**C02F 1/00** (2006.01)  
**C12P 7/04** (2006.01)  
**C12P 7/14** (2006.01)  
**C07C 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2004 E 04751324 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 1620362**

54 Título: **Procedimiento para producir 1,3-propanodiol**

30 Prioridad:

**06.05.2003 US 430498**

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

**20.06.2013**

73 Titular/es:

**TATE & LYLE INGREDIENTS AMERICAS LLC  
(100.0%)  
5450 Prairie Stone Parkway  
Hoffmann Estates IL 60192 , US**

72 Inventor/es:

**BANIEL, AVRAHAM, M.;  
JANSEN, ROBERT, P.;  
VITNER, ASHER y  
BAIADA, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 408 344 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 producir 1,3-propanodiol

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere, de forma general, a procesos para producir y recuperar 1,3-propanodiol. Más particularmente, trata de métodos que se basan en la extracción con disolventes para producir y recuperar 1,3-propanodiol.

**Técnica anterior**

10 El 1,3-propanodiol (PDO) purificado se puede producir comercialmente por métodos conocidos en la técnica que implican procesos de fermentación y de separación química y mecánica. Por ejemplo, se describe la extracción de 1,3-propanodiol a partir de caldos de fermentación por Malinowski en *Biotechnology Techniques*, 1999, 13, 127-130. El documento de la patente de Estados Unidos US 5008473 describe un método de purificación que usa ciclohexano. Es posible producir 1,3-propanodiol por fermentación y la producción de esta forma necesita métodos de purificar el 1,3-propanodiol que tienen como objetivo la eliminación de las impurezas que se producen como resultado de la fermentación. Cuando se produce PDO por fermentación, el caldo puede contener diversos compuestos como glicerol y 1,2,4-butanotriol, que tienen una composición química y unas propiedades parecidas a las del PDO. La glucosa, una sustancia que se puede usar como materia prima para la fermentación, es un compuesto que también tiene similitudes con el 1,3-propanodiol y pueden quedar cantidades residuales de glucosa después de la fermentación. Una desventaja de la vía de la fermentación que utiliza glucosa para la producción de 1,3-propanodiol es que los azúcares como la glucosa pueden producir color en los procesos posteriores que implican calor, como la destilación o la evaporación. Preferentemente, la glucosa residual se separa del PDO para purificar el PDO. Se necesita un procedimiento para separar el 1,3-propanodiol de las impurezas, además de los azúcares, que de cómo resultado mayor pureza del PDO y que pueda eliminar o reducir la cantidad de destilaciones (a saber, un método común de purificar el PDO) necesarias para producir el PDO purificado, que son muy consumidoras de energía.

**25 Descripción de la invención**

30 Ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a procedimientos para recuperar el 1,3-propanodiol de una corriente de alimentación acuosa. La corriente de alimentación acuosa comprende agua, 1,3-propanodiol y al menos un contaminante. Preferentemente, la corriente de alimentación acuosa comprende un caldo de fermentación que está concentrado y/o parcialmente purificado. En ciertas realizaciones preferidas, la corriente de alimentación acuosa comprende entre aproximadamente 5 % en peso y 85 % en peso de 1,3-propanodiol y comprende además más de aproximadamente 10 % en peso de agua y entre aproximadamente 5 % en peso y 70 % en peso de uno o más contaminantes. En ciertas realizaciones, la corriente de alimentación acuosa comprende hasta 90 % en peso de residuo sólido seco. Preferentemente, la corriente de alimentación comprende entre aproximadamente 20 % en peso y aproximadamente 80 % en peso de residuo sólido seco. Preferentemente, el contaminante (al menos uno) presente en la corriente de alimentación acuosa es un compuesto escogido en el grupo que consiste en ácidos orgánicos, sales orgánicas, sales inorgánicas, carbohidratos, alcoholes, proteínas, aminoácidos y compuestos hidroxilados de bajo peso molecular. Un compuesto hidroxilado de bajo peso molecular se puede escoger en el grupo que consiste en glicerol, glucosa y butanotriol. Preferentemente, la corriente de alimentación acuosa tiene un pH comprendido aproximadamente entre 2 y 11 y, más preferentemente, comprendido aproximadamente entre 6 y 8.

40 La corriente de alimentación acuosa se pone en contacto con al menos un reactivo extractor o disolvente de extracción para formar una primera mezcla. El contacto entre el disolvente de extracción y la corriente de alimentación acuosa se puede llevar a cabo a contracorriente, en corriente cruzada o en corriente cruzada a contracorriente, como se explica más adelante en el texto. El contacto se puede realizar utilizando más de una etapa, como se sabe en la técnica para poner en contacto dos líquidos. En ciertas realizaciones, el disolvente de extracción es esencialmente anhidro (esto es, comprende menos de aproximadamente 0,5 % de agua) y en otras está saturado de agua. Preferentemente, el disolvente de extracción (al menos uno) se escoge en el grupo que consiste en alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos, éteres o aceites vegetales con parámetro hidrofóbico (coeficiente de reparto)  $\log P$  comprendido aproximadamente entre 0,8 y 7,7 ( $\log P = [\text{soluto}]_{\text{octanol}} / [\text{soluto}]_{\text{agua}}$ ). En ciertas realizaciones preferidas, el disolvente de extracción tiene un parámetro hidrofóbico comprendido aproximadamente entre 0,8 y 2,9. (*Biotechnology and Bioengineering*, vol. 30, páginas 81-87, julio 1987; *Biotechnol. Prog.*, vol. 7, número 2). En ciertas realizaciones, el disolvente de extracción se escoge en el grupo que consiste en: (1) alcoholes como pentanol, 1-propanol, hexanol o alcohol oleico; (2) cetonas como la 4-metil-2-pentanona; (3) ésteres como el acetato de isopropilo o el fosfato de tributilo; (4) ácidos como el ácido oleico; (5) aceites como el aceite de soja o el aceite de ricino y (6) éteres. Preferentemente, el disolvente de extracción es hexanol o fosfato de tributilo. En ciertas realizaciones, el disolvente de extracción tiene una relación de átomos de carbono a oxígeno comprendida aproximadamente entre 2:1 y 18:1, más preferentemente entre 2:1 y 10:1, siendo lo más preferible entre 3:1 y 6:1.

En ciertas realizaciones se puede usar un intensificador o potenciador de fases escogido entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos además de los disolventes de extracción (como los mencionados previamente en el texto),

con el fin de mejorar e intensificar la separación de fases. Los potenciadores de fases preferidos son alcanos en el intervalo del hexano al decano (esto es, los que tienen de 6 a nueve átomos de carbono).

5 La primera mezcla se separa en una primera fase y una segunda fase. La primera fase comprende la mayor parte (es decir, más de aproximadamente 50 %) del disolvente de extracción y al menos algo del 1,3-propanodiol que estaba presente en la corriente de alimentación acuosa. La relación de pesos, en la primera fase, de 1,3-propanodiol respecto de cualquier contaminante presente es mayor que la relación de pesos de 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa antes de poner en contacto la corriente de alimentación acuosa con el disolvente de extracción. De este modo, el 1,3-propanodiol es más puro en la primera fase que en la corriente de alimentación acuosa. La segunda fase comprende la mayor parte (es decir, más de aproximadamente 10 50 % en peso) del agua de la corriente de alimentación acuosa y al menos algo del contaminante de la corriente de alimentación acuosa. La separación se puede llevar a cabo utilizando los métodos conocidos en la técnica. En determinadas realizaciones, la etapa de poner en contacto los líquidos y separar la primera fase y la segunda fase se lleva a cabo en un mezclador-decantador. En ciertas realizaciones preferidas, la primera fase se separa de la segunda fase utilizando una centrifuga. En ciertas realizaciones, se recupera 1,3-propanodiol purificado retirando la 15 primera fase de la segunda fase. Ciertas realizaciones de la presente invención se llevan a cabo preferentemente a una temperatura comprendida aproximadamente entre 20 °C y 90 °C, más preferentemente entre aproximadamente 25 °C y 35 °C y, lo más preferible, a una temperatura de aproximadamente 30 °C.

20 La primera fase retirada se pone en contacto con una primera cantidad de disolución acuosa o de agua para formar una segunda mezcla. La relación de volúmenes de la primera cantidad de agua o disolución acuosa a la primera fase está aproximadamente entre 20:1 y 1:20, más preferentemente aproximadamente entre 20:1 y 1:1, siendo lo más preferible aproximadamente entre 7:1 y 3:1. La segunda mezcla se separa en una tercera fase y una cuarta fase. La tercera fase comprende la mayor parte (es decir, más de aproximadamente el 50 % en peso) del disolvente de extracción de la primera fase. La cuarta fase comprende 1,3-propanodiol y la mayor parte (es decir, más de aproximadamente el 50 % en peso) de la primera cantidad de disolución acuosa o agua. La relación de pesos en la 25 cuarta fase de 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente es mayor que la relación en peso de 1,3-propanodiol al mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa antes de que la corriente de alimentación acuosa se pusiera en contacto con el disolvente de extracción. De este modo, el 1,3-propanodiol es más puro en la cuarta fase que el 1,3-propanodiol en la corriente de alimentación acuosa. La separación se puede llevar a cabo utilizando métodos conocidos en la técnica para separar dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. En ciertas realizaciones, se recupera el 1,3-propanodiol purificado retirando (por ejemplo, por decantación) la cuarta fase de la 30 tercera fase. En ciertas realizaciones, la tercera fase recuperada se puede recircular al disolvente de extracción utilizado en la primera mezcla. La cuarta fase recuperada se puede tratar para purificar más el 1,3-propanodiol en la cuarta fase. La cuarta fase se puede reciclar de tal modo que la corriente de alimentación acuosa para la primera mezcla comprenda la cuarta fase recuperada.

35 Ciertos métodos conocidos en la técnica para la purificación de PDO a partir de una corriente de alimentación acuosa (por ejemplo, un caldo de fermentación) que comprende contaminantes implican la extracción de los contaminantes dejando a la vez el PDO en la corriente de alimentación acuosa. Ciertos métodos de la presente invención implican extraer el PDO de la corriente de alimentación acuosa con una fase de disolventes separada de los contaminantes de la corriente de alimentación. Ciertas realizaciones de la presente invención pueden aumentar la pureza del 1,3-propanodiol procedente de corrientes de alimentación impuras. 40

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento para recuperar 1,3-propanodiol según la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo del procedimiento para recuperar 1,3-propanodiol según la presente invención con separación por extracción que conlleva el empleo de agua.

45 La figura 3 es un diagrama de flujo del procedimiento para poner en contacto en corriente cruzada una corriente de alimentación y un disolvente de extracción para la extracción de 1,3-propanodiol.

La figura 4 es un diagrama de flujo del procedimiento para poner en contacto en contracorriente una corriente de alimentación y un disolvente de extracción para la extracción de 1,3-propanodiol.

50 La figura 5 es un diagrama de flujo del procedimiento para poner en contacto en contracorriente cruzada una corriente de alimentación y un disolvente de extracción para la extracción de 1,3-propanodiol.

La figura 6 es un diagrama de flujo del procedimiento según la presente invención para recuperar 1,3-propanodiol según la presente invención.

La figura 7 es un diagrama de flujo del procedimiento según la presente invención para recuperar 1,3-propanodiol según la presente invención que conlleva un proceso de lavado.

**El mejor modo de llevar a cabo la invención**

La figura 1 es un esquema de un procedimiento de la presente invención. Una corriente de alimentación acuosa (por ejemplo, un caldo de fermentación), 14, que comprende agua, 1,3-propanodiol y al menos un contaminante, se pone en contacto con un disolvente de extracción 10 en un extractor 12 para formar una primera mezcla. El disolvente de extracción es preferentemente inmiscible o parcialmente miscible con agua en un intervalo de temperaturas (por ejemplo, 2 °C y 100 °C). La proporción volumen/volumen de disolvente de extracción 10 a corriente de alimentación acuosa 14 (por ejemplo, caldo de fermentación filtrado, según se describe más adelante en el texto) está preferentemente entre 1:4 y 50:1 y, más preferentemente, es de aproximadamente 10:1. En ciertas realizaciones preferidas, el disolvente de extracción tiene un parámetro hidrófobo logP ( $\log P = [\text{solutor}]_{\text{octanol}} / [\text{solutor}]_{\text{agua}}$ ) comprendido aproximadamente entre 0,8 y 7,7 y, más preferentemente, entre 0,8 y 2,9, como los que se listan en la tabla que va a continuación. Un disolvente preferido es el fosfato de tributilo (TBP, por sus siglas en inglés).

Acetato de etilo	0,68
Acetato de propilo	1,2
Hexanol	1,8
TBP (estimado)	2,0
Heptanol	2,4
Octanol	2,8

La corriente de alimentación de 1,3-propanodiol acuosa, 14, y el disolvente de extracción 10 se agitan a una temperatura comprendida entre aproximadamente 2 °C y 100 °C, más preferentemente 30 °C. Después de la agitación se deja que la mezcla de los líquidos se asiente y se separe en dos fases. Una primera fase 16 comprende la mayor parte (por ejemplo, más de aproximadamente el 50 % en peso) del disolvente de extracción y una segunda fase 18 comprende la mayor parte (es decir, más de aproximadamente 50 % en peso) del agua presente en la primera mezcla 12. La primera fase comprende al menos algo del 1,3-propanodiol que estaba presente en la corriente de alimentación acuosa 14 y la relación en peso de 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente en la primera fase es mayor que la relación en peso de 1,3-propanodiol al mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa 14 antes de que la corriente de alimentación acuosa 14 se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción 10. La primera fase 16 se puede separar y retirar de la segunda fase 18 para recuperar 1,3-propanodiol por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, centrifugación y decantación, entre otros). El 1,3-propanodiol recuperado es más puro que la corriente de alimentación acuosa de partida (esto es, tiene relativamente menos contaminante por cantidad de 1,3-propanodiol presente).

La primera fase 16 comprende 1,3-propanodiol y disolvente de extracción y la mayor parte (esto es, más de aproximadamente 50 % en peso) del 1,3-propanodiol se puede transferir (esto es, separar por extracción) a una fase acuosa enriquecida, por varios métodos. El proceso de separación por extracción implica en ciertas realizaciones sistemas de mezcladores-decantadores o centrífugos conocidos. La separación por extracción se puede llevar a cabo por varios métodos. Éstos incluyen el uso de agua o de disolución acuosa (figura 2), el uso de un segundo disolvente hidrófobo (figura 3) o el empleo de un cambio de temperatura (figura 4).

La separación por extracción con agua o con una disolución acuosa se muestra en la figura 2. Una primera cantidad de agua o de disolución acuosa 26 se pone en contacto con una primera fase 16, según se describe previamente, para formar una segunda mezcla 22. La primera cantidad de agua 26 se puede poner en contacto con la primera fase 16 a una temperatura comprendida en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 2 °C a 100 °C, preferentemente a 30 °C. La relación volumen/volumen de la primera cantidad de agua 26 a la primera fase 16 puede estar aproximadamente entre 20:1 y 1:20, pero es preferiblemente de 3:1 en volumen/volumen. Al menos algo del 1,3-propanodiol se transfiere desde la primera fase 16 a una cuarta fase acuosa 28 y, puede ser retirado, por ejemplo, de un decantador, mediante decantación, dejando una tercera fase 24 de disolvente de extracción, que se puede reciclar para procesos de extracción posteriores (por ejemplo, se puede reciclar al disolvente de extracción). La tercera fase 24 comprende la mayor parte (por ejemplo, más de aproximadamente 50 % en peso) del disolvente de extracción de la segunda mezcla. La cuarta fase 28 comprende la mayor parte (por ejemplo, más de aproximadamente 50 % en peso) del agua de la segunda mezcla. En ciertas realizaciones, se puede usar también una centrífuga para separar la fase acuosa 28 de la fase del disolvente de extracción 24. La relación en peso en la cuarta fase 28 del 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente es mayor que la relación en peso de 1,3-propanodiol al mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa antes de que la corriente de alimentación acuosa se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción.

Los procedimientos representados en las figuras 1 y 2 pueden aumentar el contenido de 1,3-propanodiol de un caldo de fermentación, calculado sobre una base libre de agua, desde aproximadamente 85 % hasta aproximadamente por encima de 99 % en peso y el 1,3-propanodiol puede ser mucho más puro que en la corriente de alimentación de partida.

La puesta en contacto del 1,3-propanodiol y el disolvente se puede llevar a cabo en una etapa o en múltiples etapas. El tratamiento con un cierto número de etapas (por ejemplo, de 1 a n) aumenta la eficacia de la transferencia del 1,3-propanodiol de una fase a la otra fase. Hay diversas maneras de utilizar etapas múltiples. Por ejemplo, se puede usar para la extracción un montaje en corriente cruzada (figura 3), como se conoce en la técnica. Puede haber cualquier número de etapas de 1 a n, representando cada etapa mezcla y separación (esto es, mezcladores-decantadores, 204-1, 204-2, 204-3, 204-n). El disolvente de extracción nuevo 202 se alimenta a cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, mientras que el material de la corriente de alimentación 200 que contiene 1,3-propanodiol pasa a través de cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, una por una. En cada etapa hay dos fases y la fracción con disolvente que contiene 1,3-propanodiol (esto es, la primera fase 206) se puede retirar en cada etapa. Normalmente, se pueden combinar estas fracciones. Cada etapa se puede proporcionar con los medios para el reciclado interno del disolvente de extracción 202 o de la segunda fase 208, de tal forma que la proporción de las fases se puede optimizar en lo que se refiere a las características de coalescencia y separación.

De manera alternativa, se puede usar para la extracción un montaje en contracorriente (figura 4), como se conoce en la técnica. Éste puede tener cualquier número de etapas de 1 a n y cada etapa representa mezcla y separación (esto es, mezcladores-decantadores, 204-1, 204-2, 204-3, 204-n). La corriente de alimentación acuosa 200 que contiene 1,3-propanodiol y el disolvente de extracción 202 se hacen pasar en direcciones opuestas a través de las etapas 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, de forma que lo que queda de la corriente de alimentación (esto es la segunda fase 208) deja la última etapa 204-n y la primera fase 206 deja la etapa 204-1. También en esta configuración cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n se puede proporcionar con los medios para el reciclado interno del disolvente de extracción 202 o de la segunda fase 208, de tal forma que la proporción de las fases se puede optimizar en lo que se refiere a las características de coalescencia y separación.

Otro posible método de extracción puede suponer un montaje en contracorriente cruzada (como se denomina en la técnica, figura 5) de la corriente de alimentación acuosa 200 y del disolvente de extracción 202. En este método, se puede añadir disolvente de extracción nuevo 202 a cada una de las etapas 1 a n, 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, pero la primera fase 206 se hace pasar en contracorriente desde la etapa 204-n y se retira en la etapa 204-1, con la corriente de alimentación desechada (esto es, la segunda fase 208) dejando la última etapa n.

La figura 6 es un esquema más detallado del procedimiento de la presente invención. Un caldo de fermentación producido por fermentación u otra corriente de alimentación acuosa que comprende 1,3-propanodiol, 110, comprende al menos un contaminante que se puede escoger entre: ácidos orgánicos o sus sales, sales inorgánicas, fragmentos de proteínas, cetonas, iones metálicos, células, residuos celulares, productos de fermentación (por ejemplo, glicerol y 1,2,4-butanotriol, entre otros), impurezas colorantes, agua, nutrientes (por ejemplo, amoníaco y fosfato, entre otros) y fuentes de carbono sin utilizar (por ejemplo, glucosa). Se puede generar un material inóculo de fermentación utilizando un sistema de expansión del inóculo de fermentación. El inóculo de fermentación se introduce en un proceso de fermentación para la producción de 1,3-propanodiol, junto con nutrientes nuevos, agua y una fuente de carbono. Se conocen en la técnica los métodos de fermentación. Luego, se procesa el cultivo de células para recuperar la corriente de alimentación acuosa 110. La presente invención proporciona medios para recuperar 1,3-propanodiol a partir de la corriente de alimentación acuosa. Sin embargo, debería entenderse que la presente invención no está limitada solo a ser usada junto con un proceso de fermentación, ni está limitada a usarse con un caldo que ha sido purificado y/o concentrado, como se aclara más adelante en el texto.

Preferentemente, al menos aproximadamente 75 % en peso de los sólidos de la corriente de alimentación acuosa 110 (por ejemplo, células y residuos celulares) se eliminan por métodos de filtración o centrifugación 120 conocidos en la técnica (por ejemplo, filtro por vacío rotatorio o filtros de cintas transportadores por vacío). Más preferentemente, se elimina al menos aproximadamente 90 % en peso de los sólidos de la corriente de alimentación acuosa y, más preferentemente aún, al menos aproximadamente 95 %. El contenido de extracto seco de sólidos de la corriente de alimentación acuosa filtrado está comprendido preferentemente entre aproximadamente 8 y 20 % y es más preferentemente aproximadamente 15 % sobre la base de extracto seco. Opcionalmente, la corriente de alimentación acuosa filtrado 120 se puede concentrar mediante eliminación de agua en un evaporador 130, dando como resultado un caldo que tiene preferentemente un extracto seco de 30 a 50 %, más preferentemente aproximadamente 40 %.

La corriente de alimentación acuosa 110, 120 puede experimentar un pre-tratamiento y/o una purificación parcial antes de la recuperación del 1,3-propanodiol utilizando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la purificación parcial puede comprender la precipitación y eliminación de ciertas impurezas.

Se puede poner en contacto un disolvente de extracción 132 que comprende uno o más disolventes en un extractor 140 con el caldo de fermentación 130 filtrado y, opcionalmente, concentrado. Un disolvente de extracción preferido es el fosfato de tributilo (TBP). El extractor con disolvente 140 puede estar en cierto número de etapas que emplean flujo contra corriente, flujo contracorriente cruzado, flujo de corriente cruzada, mezcladores-decantadores o dispositivos de puesta en contacto centrífugos u otros dispositivos utilizados comúnmente para la extracción líquido-líquido. El sistema de extracción 140 puede ser solo de una etapa, pero para un funcionamiento eficiente que produzca un buen rendimiento es preferible utilizar múltiples etapas. Una proporción típica de corriente de alimentación con un residuo seco de 40 % (esto es, un caldo de fermentación filtrado y opcionalmente concentrado) a disolvente de extracción utilizada en la extracción es aproximadamente 1:10.

La segunda fase 141 que comprende agua comprenderá la mayor parte de los azúcares, sales y al menos algo del glicerol y otras impurezas que estaban presentes en el caldo filtrado 130. Los azúcares, sales y glicerol (es decir, los residuos de refinado) se pueden desechar 141 o se pueden purificar más si se desea.

5 La primera fase 142 que comprende el disolvente de extracción comprende 1,3-propanodiol, extraído de la corriente de alimentación 130 mediante el disolvente (preferentemente TBP) junto con algunas de las impurezas presentes en la corriente de alimentación acuosa 130. Esta fase se puede purificar adicionalmente en un extractor de purificación 150 mediante un lavado con una cantidad limitada de disolución acuosa o de agua 151. De manera opcional, la disolución acuosa 151 puede comprender una base diluida como sosa cáustica para eliminar de la primera fase 142 algunos colorantes y ácidos orgánicos. La cantidad de agua o de base diluida (esto es, de disolución acuosa) 10 utilizada en esta etapa está, típicamente, en una proporción respecto de la primera fase de 1:15, pero es siempre menos que la cantidad usada en la separación por extracción 160. La fase acuosa 152 procedente del extractor de purificación 150, que es una corriente que contiene los líquidos de lavado de la etapa de purificación, se puede mezclar con el disolvente de extracción 132. El objetivo de la etapa de purificación 150 es lavar las impurezas que quedan de la primera fase, produciendo un alto grado de purificación. Las impurezas contendrán algo de 1,3-propanodiol, pero este se puede recuperar cuando los líquidos de lavado 152 se reciclan a la etapa de extracción 15 140.

El extractor de purificación 150 es una unidad de extracción líquido-líquido y pueden ser, por ejemplo, mezcladores-decantadores o dispositivos de puesta en contacto centrifugos. El número de los mismos puede variar de uno a múltiples unidades, dependiendo de la eficacia requerida para la purificación.

20 El 1,3-propanodiol purificado en el disolvente de extracción (como TBP), 153, se denomina primera fase purificada y comprende disolvente de extracción. La siguiente etapa es enviar la primera fase purificada 153 a una unidad de separación por extracción 160. La unidad emplea agua en cantidad suficiente como para transferir el 1,3-propanodiol desde la primera fase purificada 153 a la fase acuosa 163. El extractor separador 160 es, preferentemente, una 25 unidad de puesta en contacto líquido-líquido y puede ser un mezclador-decantador, o un dispositivo centrifugo de puesta en contacto, por ejemplo. Puede ser de una etapa o de múltiples etapas, dependiendo de la eficacia de la separación por extracción que se necesite. La proporción de agua 161 a primera fase purificada 153 es preferentemente 1:4. El 1,3-propanodiol se trasfiere a la fase acuosa pesada 163. La corriente que comprende disolvente de extracción 162 (por ejemplo TBP) procedente de la unidad de separación por extracción 160 puede ser 30 reciclada a la unidad de extracción 140. De manera opcional, se puede eliminar el agua de esta corriente de disolvente de extracción 162 mediante destilación 172 y desechar el agua 173. Aproximadamente 6 % del agua se puede disolver en TBP (es decir, en el disolvente de extracción) a ciertas temperaturas usadas y la eliminación de esta agua 173 para obtener un disolvente de extracción deshidratado puede mejorar la eficacia de la extracción en el extractor 140.

35 El TBP que se puede usar en la presente invención es parcialmente soluble en agua. El disolvente restante se puede eliminar de la corriente acuosa 163 que contiene 1,3-propanodiol mediante tratamiento con un disolvente hidrófobo 164, como hexano, en una unidad de separación por extracción líquido-líquido 165. La corriente de disolvente hidrófobo 164 (esto es, hexano) separará disolvente de extracción del agua, dejando el 1,3-propanodiol en el agua sin prácticamente nada de disolvente de extracción arrastrado o disuelto. Esta unidad de separación 165 puede ser 40 un mezclador-decantador o un dispositivo centrifugo de puesta en contacto y puede estar constituida por una o por múltiples etapas, dependiendo de la eficacia que se requiera. La proporción típica de corriente de producto acuoso a corriente de disolvente hidrófobo (por ejemplo, hexano) es 50:1.

45 La corriente de disolventes mezclados 166 contiene una mezcla de disolvente hidrófobo (por ejemplo, hexano) y disolvente de extracción (por ejemplo, TBP) y éstos se puede separar por destilación en un evaporador 170. El disolvente hidrófobo 167 separado por esta evaporación por destilación se puede devolver a la unidad de separación por extracción líquido-líquido 165 y el disolvente de extracción 171 se puede reciclar a la unidad de extracción 140.

50 La corriente acuosa 168 procedente de la unidad de separación por extracción 165 se puede evaporar, 190, para producir el producto 1,3-propanodiol, 193. De manera opcional, se puede usar un tratamiento de intercambio de iones 180 empleando, por ejemplo, una columna de lecho mixto con una mezcla de resinas catiónica de ácido fuerte y aniónica de ácido fuerte, ya sea antes o después de la etapa de evaporación 190, con el fin de eliminar materia colorante y ácidos orgánicos como el ácido levulínico, como una medida adicional de purificación. Preferentemente, la pureza del 1,3-propanodiol 193 puede estar por encima de 99 % en peso y, utilizando este procedimiento, es posible un alto rendimiento de 1,3-propanodiol.

55 La recuperación de 1,3-propanodiol a partir de una corriente de fermentación acuosa compleja (por ejemplo, un caldo de fermentación) en la presente invención puede dar como resultado la transferencia selectiva de 1,3-propanodiol a una fase de disolvente de extracción. En ciertas realizaciones, el disolvente de extracción de la presente invención se puede usar para separar unas pocas impurezas específicas junto con PDO a partir de una corriente de alimentación compleja que comprende PDO e impurezas. Determinados contaminantes que pueden estar presentes en una corriente de alimentación acuosa (por ejemplo, un caldo de fermentación) son compuestos 60 químicos de la misma clase química que el PDO (por ejemplo, compuestos hidroxilados de bajo peso molecular). Por

ejemplo, contaminantes del mismo tipo que el PDO, con logP en el intervalo de -2,1 a 1 son glicerol, butanotriol o glucosa. (Véanse ejemplos en la tabla siguiente).

Glicerol	-2,08
1,4-butanodiol	-1,384
1,2 PDO	-1,003
Etanol	-0,24

5 Los compuestos de la clase de los compuestos hidroxilados de bajo peso molecular, como el PDO, tienden a interactuar fuertemente con el agua y, a menudo, son completamente miscibles con agua. Los métodos conocidos en la técnica para separar el agua de estos compuestos pueden necesitar un alto aporte de energía (por ejemplo, en la destilación), dado que estos compuestos interaccionan fuertemente con el agua y son miscibles con agua. De este modo, resulta sorprendente el hecho de que el 1,3-propanodiol y compuestos relacionados se puedan recuperar en un disolvente inmiscible en agua, como ocurre en la presente invención. Es incluso aún más sorprendente que el PDO se pueda extraer de forma selectiva frente a compuestos de la misma clase. De este modo, la extracción selectiva de PDO de una corriente de alimentación acuosa en disolventes insolubles en agua (por ejemplo, aceite de ricino) o de baja miscibilidad con agua (por ejemplo, TBP y hexanol, entre otros), como en la presente invención, fue inesperada.

10 Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones preferidas de la invención. Las personas expertas en la técnica deberían apreciar que las técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan técnicas que el inventor ha descubierto que funcionan bien en la práctica de la invención y, en consecuencia, se puede considerar que constituyen modos preferidos para su práctica. Sin embargo, a la luz de la presente descripción, las personas expertas en la técnica se darán cuenta que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y obtener, no obstante, los mismos o similares resultados.

**Ejemplo 1. Extracciones de una etapa y separaciones por extracción de 1,3-propanodiol**

20 **Ejemplo 1a. Extracción con fosfato de tributilo**

Se mezclaron cuidadosamente 4,2 ml de un caldo de fermentación acuoso concentrado que contenía 31,33 % en peso/volumen de 1,3-propanodiol (PDO), 1,66 % de glicerol, 0,74 % de 1,2,4-butanotriol (BTO) y 0,13 % de glucosa con 35 ml de fosfato de tributilo (que contenían 6 % de agua) a 20 °C. La mezcla se separó mediante centrifugación en dos fases (37 ml de una fase 1 ligera) (esto es, la primera fase) y 2,5 ml de una fase pesada 1 (es decir, la segunda fase). La fase ligera 1 que comprendía el fosfato de tributilo (4 ml) se purificó mezclándola con 0,24 ml de agua y dejando que se separaran para dar una fase pesada 2 que comprendía agua (0,3 ml) y una fase ligera 2 "purificada" que comprendía fosfato de tributilo (3,7 ml).

**Ejemplo 1b. Separación con extracción con agua.**

30 La fase ligera 2 purificada que comprendía fosfato de tributilo (3 ml) se separó por extracción con 11,5 ml de agua mezclando y separando las fases, para dar una fase ligera 3 que comprendía fosfato de tributilo (3 ml) y una fase pesada 3 que comprendía agua (11,5 ml).

Tabla 1

Composición de la fase en % (peso/volumen)					% pureza
	PDO	Glicerol	BTO	Glucosa	PDO
Caldo de alimentación	31,33	1,66	0,74	0,13	
Extracción con TBP					
Ligera 1	2,38	0,06	0,04	0,00	96
Pesada 1	16,06	1,81	0,75	0,05	
Purificación con agua					
Ligera 2	1,67	0,03	0,01	0,00	97,4
Pesada 2	10,77	0,50	0,25	0,02	

Separación por extracción con agua					
Ligera 3	0,06	0,00	0,00	0,00	
Pesada 3	0,46	0,01	0,00	0,00	97,3

PDO es 1,3-propanodiol

BTO es butanotriol

- 5 El caldo de fermentación alimentado a las extracciones era de color marrón. La primera extracción produjo una fase ligera 1 de color amarillo pálido y una fase pesada 1 de color marrón. En la etapa de purificación se quitó más materia colorante de la fase ligera 1 como mostró el color amarillo más oscuro de la fase pesada 2.

### **Ejemplo 2. Extracciones de PDO en corriente cruzada**

#### **Ejemplo 2a. Extracción con fostato de tributilo anhidro**

- 10 En un diseño de extracción en corriente cruzada de dos etapas, se mezclaron concienzudamente a temperatura ambiente 5,0 g de una corriente de alimentación acuosa con un residuo sólido seco de 44 % con una composición (en % de peso/ peso de extracto seco sólido) de 91,9 % de PDO, 6,9 % de glicerol y 1,2 % de glucosa, con 24,9 g de fosfato de tributilo anhidro (TBP). Tras decantar y centrifugar, se obtuvieron dos fases transparentes (27,9 g de una primera fase ligera que comprendía TBP y 2,0 g de una fase pesada intermedia que comprendía agua). La fase pesada se volvió a mezclar con 14 g de TBP anhidro y se separó para dar 15,4 g de una segunda fase ligera que comprendía TBP y 0,6 g de una fase final pesada que comprendía agua. Se encontró 98 % del PDO original en las fases ligeras combinadas con una pureza de 93,6 %, junto con 83 % del glicerol original y 37 % de la glucosa original.

Tabla 2

	Pesos de los componentes			Composición de la fase en % peso/peso			% extracto seco
	PDO	GLI	GLU	PDO	GLI	GLU	
Corriente de alimentación	2,009	0,150	0,027	91,9 %	6,9 %	1,2 %	43,7
Fase ligera 1	1,594	0,073	0,004	95,4 %	4,4 %	0,2 %	6,0
Fase ligera 2	0,376	0,052	0,006	86,7 %	11,9 %	1,4 %	2,8
Fase pesada 2	0,040	0,025	0,017	48,5 %	30,8 %	20,8 %	13,9
Total fases ligeras	1,970	0,125	0,010	93,6 %	5,9 %	0,5 %	

#### **Ejemplo 2b. Extracción con hexanol a 90 °C**

- 20 En un diseño de extracción en corriente cruzada de dos etapas, se mezclaron concienzudamente a 90 °C 6,0 g de una corriente de alimentación acuosa con un residuo sólido seco de 29,1 % con una composición (en % en peso/peso de extracto seco) de 90,7 % de PDO, 7,3 % de glicerol y 2,0 % de glucosa con 18,1 g de 1-hexanol. Después de decantación y centrifugación, se obtuvieron dos fases transparentes (22,1 g de una primera fase ligera que comprendía 1-hexanol y 2,0 g de una fase pesada intermedia que comprendía agua). La fase pesada se mezcló de nuevo con 9,96 g de hexanol y se separó para dar 11,3 g de una segunda fase ligera que comprendía hexanol y 0,7 g de una fase final pesada que comprendía agua. Se encontró el 97 % del PDO original en las fases ligeras combinadas, junto con 75 % del glicerol original y 21 % de la glucosa original. La pureza de las fases ligeras combinadas fue 93,7 % (aumentada desde una pureza en la corriente de alimentación de 90,7 %).

Tabla 3

	Pesos de los componentes			Composición de la fase % peso/peso			% Extracto seco
	PDO	GLI	GLU	PDO	GLI	GLU	
Corriente de alimentación	1,584	0,127	0,035	90,7 %	7,3 %	2,0 %	29,1
Fase ligera 1	1,261	0,058	0,003	95,4 %	4,4 %	0,2 %	6,0
Fase ligera 2	0,275	0,038	0,004	86,7 %	11,9 %	1,4 %	2,8
Fase pesada 2	0,048	0,031	0,027	44,8 %	29,4 %	25,7 %	15,2
Total fases ligeras	1,536	0,096	0,008	93,7 %	5,8 %	0,5 %	

### **Ejemplo 3. Extracción de PDO en contracorriente**

#### **Ejemplo 3a. Extracción en Robatel con caldo que incorpora una etapa de purificación**

5 Se empleó una versión de laboratorio de un Robatel (un equipo de secuencia automática de mezcladores-decantadores) que tenía 8 etapas de mezclador-decantador funcionando en contracorriente en el paso de extracción y de forma similar 8 etapas en el paso de purificación. La figura 7 es una representación esquemática del procedimiento general usado. Se añade un caldo de fermentación 64 a una corriente de alimentación combinada 66. La corriente de alimentación combinada 66 se mezcla con disolvente de extracción 72 en un  
10 extractor primario (por ejemplo un mezclador decantador Robatel) 68. La segunda fase 70 (por ejemplo, residuos de refinado) que comprende agua e impurezas (por ejemplo, azúcares procedentes del caldo de fermentación) se elimina. La primera fase 62 que comprende el disolvente de extracción y 1,3-propanodiol se lava a continuación en un extractor de purificación 58. La corriente de lavado 54 que se añade a la primera fase 62 retirada puede ser acuosa, o agua, o agua con líquidos de lavado añadidos, por ejemplo una base como hidróxido sódico. El  
15 extractor de purificación 58 comprende 8 etapas, según se ha explicado previamente. La fase de lavado acuosa 60 se puede recuperar del extractor de purificación 58 dejando un extracto purificado 56 que comprende disolvente de extracción y 1,3-propanodiol purificado. El lavado o purificación con el agua 54 puede aumentar la pureza del 1,3-propanodiol eliminando algunas impurezas y la corriente acuosa que comprende agua e impurezas se combina con caldo de fermentación 64 en la corriente de alimentación combinada 66 y se envía de vuelta a la  
20 unidad extractora principal 68 con el fin de recuperar cualquier resto de 1,3-propanodiol en la corriente de lavado acuosa 60 y evitar así las pérdidas de rendimiento de 1,3-propanodiol.

La extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Cada etapa tenía un volumen de decantador de 140 ml. La corriente de alimentación era un caldo de alimentación 64 con un residuo sólido seco de aproximadamente 33 % que contenía 30,17 % en peso/volumen de PDO, 1,6 % de glicerol, 0,7 % de 1,2,4-butanotriol (BTO) y 0,1 % de glucosa, así como sales de sodio, potasio, calcio y magnesio. La cantidad total de cationes era de 4126 ppm. Se alimentó el caldo 64 al sistema con un caudal de 0,85 ml/minuto y allí se mezcló con 0,70 ml/minuto de una corriente de salida acuosa de purificación 60 para dar la corriente de alimentación combinada 66 a 1,55 ml/minuto a la etapa de extracción 68. En la etapa de extracción 68, la corriente de alimentación combinada 66 se puso en contacto con 14,0 ml/minuto de TBP (fosfato de tributilo) húmedo, 72, (que contenía 5,4 % de agua). Las salidas  
25 de la etapa de extracción fueron una segunda fase o residuos de refinado, 70, a 1,1 ml/minuto y una primera fase o extracto, 62, (fase de disolvente) a 14,45 ml/minuto. La primera fase 62 se puso en contacto con 0,6 ml/minuto de agua 54 en la etapa de purificación 58, lo que produjo una corriente de salida acuosa de purificación 60 (que se envió de vuelta a la etapa de extracción 68) y 14,35 ml/minuto de extracto purificado 56 (fase de disolvente). Los análisis se muestran en las tablas que van a continuación. El rendimiento de PDO (en el extracto purificado)  
30 fue de 95 % y la pureza había aumentado de 92,8 a 97,2 %. La entrada de cationes era de 3200 microgramos/minuto, mientras que en el extracto purificado representaba 255 microgramos/minuto.

Tabla 4

	Análisis % peso/volumen					Caudal másico g/minuto			
	Flujo	PDO	GLI	BTO	GLU	PDO	GLI	BTO	GLU
Caldo	0,85	31,72	1,63	0,71	0,11	0,270	0,014	0,006	0,001
Salida purificada	0,7	15,58	1,47	0,52	0,05	0,109	0,010	0,004	0,000
Alimentación combinada	1,55	26,87	1,54	0,63	1,55	0,416	0,024	0,010	0,001
Refinado	1,1	0,99	1,64	0,47	1,1	0,011	0,018	0,005	0,001
Extracto	14,45	2,23	0,08	0,02	14,45	0,322	0,012	0,002	0,000
Extracto purificado	14,35	1,79	0,04	0,01	14,35	0,256	0,006	0,002	0,000

Tabla 5

	% sobre la base de materia seca				
	Flujo	PDO	GLI	BTO	GLU
Caldo	0,85	92,8 %	4,8 %	2,1 %	0,3 %
Salida purificada	0,7	88,4 %	8,3 %	2,9 %	0,3 %
Alimentación combinada	1,55	92,2 %	5,3 %	2,2 %	0,3 %
Refinado	1,1	31,2 %	51,8 %	14,7 %	2,3 %
Extracto	14,45	95,7 %	3,6 %	0,7 %	0,0 %
Extracto purificado	14,35	97,2 %	2,1 %	0,7 %	0,0 %

5 **Ejemplo 3b. Separación por extracción acuosa del extracto purificado en Robatel**

Se mezclaron 16,4 kg del extracto purificado del ejemplo 3a con 44,5 kg de agua de calidad ósmosis inversa. Esta agua extrajo el PDO desde el disolvente a la fase acuosa.

La fase de agua se separó y se mezcló con hexano para eliminar cualquier TBP que quedara.

10 Luego, se concentró la fase acuosa mediante evaporación, para producir un producto con una pureza de PDO de 97,5 %.

Tabla 6

	% sobre la base de materia seca			
	PDO	GLI	BTO	GLU
Extracto acuoso recuperado	97,5 %	2,2 %	0,208 %	0,24 %

**Ejemplo 4. Selección de disolventes**

**Ejemplo 4a. Mezcla de PDO con disolventes individuales**

15 Se calentaron 10 g una disolución acuosa que contenía 46 % de PDO en peso/volumen, 3,5 % de glicerol y 2,9 % de glucosa a 30 °C y el disolvente necesario se fue añadiendo en cantidades muy pequeñas hasta que justamente

- 5 empezó a desarrollarse una cierta turbidez. Se añadió más disolvente (aproximadamente 1 g) y se mezcló cuidadosamente. Se dejó que la mezcla se estabilizara durante 10 minutos y luego se centrifugó hasta conseguir una separación completa de las fases. Se analizaron las dos fases (de disolvente y acuosa). La tabla que va a continuación muestra los coeficientes de distribución de las tres especies (definidos como el cociente entre la concentración en la fase de disolvente y la concentración en la fase acuosa) y la selectividad de la extracción de PDO comparado con glicerol (definida como el cociente entre el coeficiente de distribución del PDO y el coeficiente de distribución del glicerol).

Tabla 7

Disolvente	Coeficientes de distribución			Selectividad
	PDO	Glicerol	Glucosa	PDO/Glicerol
Alcohol oleico	0,038	0,024	0,001	1,60
1-hexanol	0,326	0,134	0,029	2,43
Fosfato de tributilo	0,203	0,077	0,016	2,65
1-butanol	Solo se forma una fase líquida			
1-pentanol	0,609	0,417	0,256	1,46
4-metil-pentan-2-ona	0,033	0,008	0,001	4,03
Acetato de isopropilo	0,024	0,005	0,001	5,17
Ácido oleico	0,009	0,002	0,241	5,23

10 **Ejemplo 4b. Caldo con mezclas de disolventes**

Se extrajeron a temperatura ambiente 5 ml de un caldo de fermentación con un extracto seco de 33,9 % que contenía 31,3 % en relación peso/volumen de PDO, 1,66 % de glicerol, 0,74 % de 1,2,4-butanotriol y 0,13 % de glucosa con (normalmente) 30 ml de una serie de mezclas de disolventes. Se obtuvieron dos fases que se separaron y analizaron.

15 Tabla 8

Disolvente	Volúmenes				Coeficientes de distribución				Selectividad PDO/GLI	Pureza PDO
	Corriente de alimentación	Disolvente	Fase ligera	Fase pesada	PDO	GLI	BTO	Glucosa		
Hexanol / TBP										
80 / 20	5	30	32,5	1,2	0,23	0,03	0,01	0,00	8,8	97,2
50 / 50	5	30	33	1,8	0,17	0,03	0,04	0,00	6,1	97,1
Aceite de ricino / TBP										
80 / 20	5	6	6,5	4,5	0,01	0,01	0,00	0,00	2,8	98,2
50 / 50	5	6	7	4	0,07	0,02	0,03	0,00	4,9	97,7
1-pentanol / hexano										
80 / 20	5	30	33	2	0,60	0,26		0,26	2,3	
50 / 50	5	30	33	2	0,09	0,01	0,01	0,00	8,3	98,5
1-butanol / hexano										
80 / 20	5	30	32,5	0,9	0,53	0,08	0,02	0,00	6,8	95,0
50 / 50	5	30	33	2	0,17	0,03		0,00	5,8	

Disolvente	Volúmenes				Coeficientes de distribución				Selectividad PDO/GLI	Pureza PDO
	Corriente de alimentación	Disolvente	Fase ligera	Fase pesada	PDO	GLI	BTO	Glucosa		
1-pentanol / aceite de soja										
80 / 20	5	30	32	1,2	0,30	0,06		0,00	5,3	
50 / 50	5	30	32	3	0,08	0,00	0,47	0,00	Alta	97,7

GLI: glicerol. BTO: butanotriol. TBP: fosfato de tributilo.

**Ejemplo 5. Eliminación de materia colorante y ácidos orgánicos con álcali**

5 Se mezclaron sucesivas porciones de un “extracto purificado” (disolución de TBP), tomadas de la extracción y purificación en contracorriente de un caldo de fermentación en un equipo Robatel, con cantidades crecientes de hidróxido de sodio en 1 ml de agua. Se separaron las fases pesadas. El color de las fases pesadas (acuosas) se hizo más intenso a medida que se añadía más álcali y el de la fase ligera se hacía más claro. (El color de la fase ligera se midió como la absorbancia a 300 nm y el de la fase pesada a 420 nm). Los resultados se muestran en la tabla que va a continuación. Se midieron también los niveles de ácido orgánico en la secuencia respectiva de fases ligeras, lo que mostró la eliminación de ácidos orgánicos, como se ve en la tabla que va más adelante.

Tabla 9

mg de NaOH añadidos	Fase ligera		Fase pesada	
	pH	Color	pH	Color
0	3,5	0,124	3,85	0,004
2,25	4,2	0,081	6,26	0,016
3,5	5,4	0,043	10,2	0,047
5	7,0	0,029	11,6	0,099
10	7,0	0,021	12,4	0,102
20	7,7	0,02	12,6	0,103
30	7,8	0,02	12,8	0,103
40	7,9	0,03	13,2	0,103

Tabla 10

mg de NaOH añadidos	Propiedades de la fase ligera (ácidos en ppm peso/volumen)					
	pH	Láctico	Levulínico	Acético	Glicólico	Succínico
0	3,5	0	139	378,6	11,9	0,8
2,25	4,2	0	50,3	238,6	11,5	1,3
3,5	5,4	0	14,1	40,7	9,3	1,4
5	7,0	0	6,4	41,8	1,4	0,9
10	7,0	0	9,2	31,7	1,8	0,9
20	7,7	0	9,2	35,2	1,8	1,2
30	7,8	0	5,9	34,1	1	1,3
40	7,9	0	18,5	82,1	3,3	1,2

**Ejemplo 6. Lecho mixto para la eliminación de contaminantes**

Se hizo pasar una corriente de PDO acuoso purificado, como en el ejemplo 3, después de lavado con hexano, sobre un lecho mixto de resina de 60 ml y se recogió en fracciones en volumen de medio lecho. La composición del lecho mixto era resina catiónica de ácido fuerte Purolite C160 y resina aniónica de base fuerte Purolite A510 mezcladas en una proporción 1:2 de volúmenes de lecho. El lecho fue eficaz para eliminar la mayoría de los ácidos orgánicos como se muestra en la tabla siguiente. El ácido levulínico era una preocupación en la muestra purificada original, ya que se pensaba que contribuía al color de la misma. Como puede verse en los resultados, el lecho mixto fue eficaz a la hora de eliminar la mayoría de los ácidos traza y la disolución permaneció siendo incolora incluso tras concentración. Se midió el color de la corriente de alimentación y del concentrado como la absorción a 420 nanómetros. El color de la corriente de alimentación fue 0,106 y el del concentrado fue cero.

Tabla 11

Fracción	% peso/volumen				ppm peso/volumen				
	PDO	Glicerol	BTO	Glucosa	Láctico	Levulínico	Acético	Glicólico	Succínico
Corriente de alimentación	21,98	0,208	0,2413	0,045	474	37,9	42,2	35,6	244
0,5 lechos en volumen	11,63	0,130	0,11359	0	0	1,4	7,4	0	0
1,0 lechos en volumen	18,79	0,172	0,13388	0	0	1,2	8,1	1,1	0
1,5 lechos en volumen	21,06	0,211	0,17256	0	0	1,2	8,4	0,7	0
2,0 lechos en volumen	21,57	0,211	0,15508	0	0	1,1	10,9	1,1	0
2,5 lechos en volumen	21,46	0,211	0,15732	0	0	1,2	10,2	0,9	0
3,0 lechos en volumen	21,47	0,212	0,15771	0	0	1,1	16	1,1	0
3,5 lechos en volumen	21,58	0,216	0,16117	0	0	1,8	18,2	1,2	0
4,0 lechos en volumen	21,82	0,229	0,1852	0	0	1,5	20,8	1,7	0
Concentrado	82,73	0,784	0,5543	0	0	4	43	3	0
PDO = 1,3-propanodiol; BTO = 1,2,4-butanotriol									

**Ejemplo 7. Extracción secuencial con hexano**

Se pusieron en contacto 8 ml de una fase ligera preparada mediante extracción con TBP de un caldo de fermentación (que contenía 1,91 % peso/volumen de PDO, 0,039 % de glicerol, 0,085 % de 1,2,4-butanotriol y glucosa no detectable) con porciones sucesivas de n-hexano, mediante mezcla, y luego se separaron las fases ligeras y pesadas. Después de cada puesta en contacto las fases pesadas (todas de aproximadamente 0,15 ml) se retiraron antes de proceder a la siguiente puesta en contacto. Los análisis de la fase ligera inicial y de las sucesivas fases pesadas se muestran en la tabla que va a continuación. Las primeras fases acuosas fueron menos puras (en términos de PDO) que el material de alimentación y representaban el 46 % del PDO en la disolución original de TBP. Las fases acuosas procedentes de las extracciones cuarta y quinta fueron más puras en términos de PDO que el material de alimentación.

Tabla 12

Hexano añadido	Hexano total	PDO	GLI	BTO	GLU	Pureza en PDO	PDO total*
Corriente de alimentación		1,91	0,04	0,08	0,00	93,9 %	
4	4	15,87	0,82	0,27	0,00	93,5 %	16 %
4	8	13,13	1,08	0,35	0,02	90,1 %	28 %
8	16	15,35	0,84	0,27	0,00	93,3 %	46 %
8	24	17,10	0,63	0,23	0,00	95,3 %	60 %
16	40	19,02	0,42	0,20	0,00	96,9 %	79 %
*PDO acumulado extraído en las fases acuosas							

**Ejemplo 8. Extracción secuencial con agua.**

- 5 Se pusieron en contacto 20 ml de una primera fase preparada mediante extracción con TBP de un caldo de fermentación (que contenía 1,91 % peso/volumen de PDO, 0,039 % de glicerol, 0,085 % de 1,2,4-butanotriol y glucosa no detectable) con seis porciones sucesivas de 2 ml de agua mediante mezcla, y luego se separaron las fases ligeras y pesadas. Después de cada puesta en contacto las fases pesadas (todas de aproximadamente 2 ml) se retiraron antes de proceder a la siguiente puesta en contacto. Los análisis de la fase ligera inicial y de las sucesivas fases pesadas se muestran en la tabla que va a continuación. La pureza en las fases acuosas aumenta con las
- 10 sucesivas extracciones.

Tabla 13

Agua añadida (ml)	Agua total (ml)	PDO	GLI	BTO	GLU	Pureza en PDO	PDO total*
Corriente de alimentación		1,91	0,04	0,08	0,00	93,9 %	
2	2	8,083	0,310	0,193	0,00	94,1 %	42,2 %
2	4	4,182	0,102	0,107	0,02	95,2 %	64,1 %
2	6	2,025	0,010	0,014	0,00	98,8 %	74,7 %
2	8	0,902	0,002	0,007	0,00	99,0 %	79,4 %
2	10	0,417	0,000	0,004	0,00	99,1 %	81,6 %
2	12	0,176	0,002	0,005	0,00	96,3 %	82,5 %
*PDO acumulado extraído en las fases acuosas							

**Ejemplo 9.**

- 15 Se añadieron 5 g de caldo de fermentación con un extracto seco de 55 % de PDO a 30 g de fosfato de tributilo (TBP) que contenía porcentajes variables de queroseno, de 0 a 50 %. Las mezclas se mezclaron cuidadosamente de manera que no se crearan microburbujas y se anotaron los tiempos necesarios para que se separaran las fases.

- 20 La tabla 14 muestra que el aumento del porcentaje de queroseno en el disolvente de extracción TBP acelera la separación de las fases de disolvente y acuosa. Cuando el disolvente es 100 % TBP, el tiempo necesario es de 5 minutos para la separación completa; cuando la mezcla es de 80 % de TBP y 20 % de queroseno, ha disminuido a 3 minutos (una disminución del 40 %) y cuando la mezcla contiene 50 % de TBP y 50 % de queroseno, el tiempo ha disminuido a 1,5 minutos (reducción del 70 %).

Tabla 14

Velocidades de decantación como función del tiempo a 20°C para mezclas de caldo de fermentación (con 55 % de PDO sobre extracto seco) y TBP/queroseno en proporción 6 (disolvente) : 1 (caldo)

ES 2 408 344 T3

<p>TBP 100 %</p>	<p>Tiempo: 1 minuto: Capas superior e inferior separadas Capa superior con una turbidez muy fina, aproximadamente 2 %</p>	<p>Tiempo 5 minutos Capa inferior transparente y se lee 5 ml sobre el tubo graduado  Capa superior completamente transparente, sin burbujas visibles</p>
<p>TBP 80% Queroseno 20 %</p>	<p>Tiempo: 1 minuto: Capas superior e inferior separadas Capa superior con una turbidez muy fina, aproximadamente 1 %</p>	<p>Tiempo 5 minutos Capa inferior transparente y se lee 5 ml sobre el tubo graduado  Capa superior completamente transparente, sin burbujas visibles</p>
<p>TBP 50 % Queroseno 50 %</p>	<p>Tiempo: 1 minuto: Capas superior e inferior separadas Capa superior con una turbidez muy fina, aproximadamente 2 %</p>	<p>Tiempo 5 minutos Capa inferior transparente y se lee 5 ml sobre el tubo graduado  Capa superior completamente transparente, sin burbujas visibles</p>

Todos los métodos descritos y reivindicados en este texto se pueden realizar y llevar a cabo sin excesiva experimentación a la luz de la presente descripción. Si bien los métodos de esta invención se han descrito desde el punto de vista de realizaciones preferidas, será claro para los expertos en la técnica que se pueden aplicar variaciones a los métodos y en las etapas o en la secuencia de etapas de los métodos descritos en este documento. De forma más específica, resultará claro que ciertos agentes que están relacionados químicamente se pueden sustituir por los agentes descritos en este documento, alcanzando a la vez los mismos o similares resultados.

5

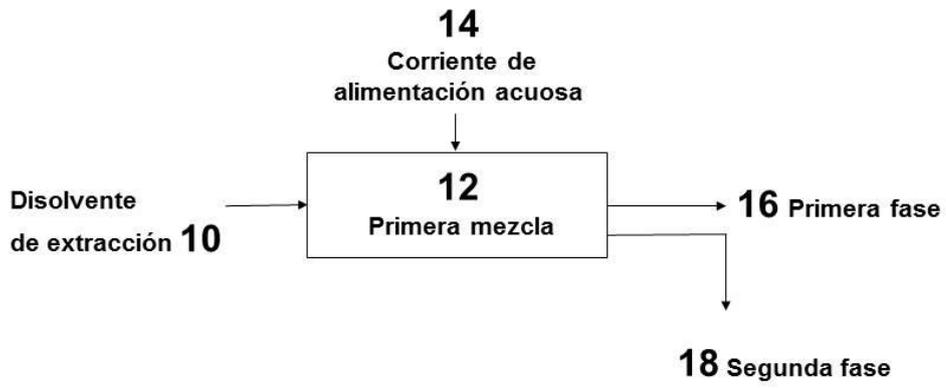
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recuperar 1,3-propanodiol de un caldo de fermentación que comprende 1,3-propanodiol, que comprende las etapas de:
  - 5 poner en contacto un caldo de fermentación que contiene agua, 1,3-propanodiol y al menos un contaminante escogido entre glicerol, glucosa y butanotriol, con al menos un disolvente de extracción escogido entre alcanoles, cetonas, ésteres, ácidos, éteres o aceites vegetales, para formar una primera mezcla y
  - separar la primera mezcla en una primera fase y una segunda fase,
  - 10 donde la primera fase comprende la mayor parte del disolvente de extracción y al menos parte del 1,3-propanodiol que estaba presente en el caldo de fermentación y la relación de pesos de 1,3-propanodiol a al menos uno de los compuestos glicerol, glucosa o butanotriol en la primera fase es mayor que la relación de pesos de 1,3-propanodiol al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción y
  - 15 en el que la segunda fase comprende la mayor parte del agua y al menos alguno de los contaminantes de la corriente de alimentación acuosa;
  - recuperar 1,3-propanodiol eliminando la primera fase de la segunda fase,
  - poner en contacto la primera fase eliminada con una primera cantidad de disolución acuosa para formar una segunda mezcla y
  - separar la segunda mezcla en una tercera fase y una cuarta fase,
  - 20 donde la tercera fase comprende la mayor parte del disolvente de extracción de la primera fase y
  - donde la cuarta fase comprende 1,3-propanodiol y la mayor parte de la primera cantidad de disolución acuosa y la relación de peso en la cuarta fase de 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente es mayor que la relación en peso de 1,3-propanodiol al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recuperar 1,3-propanodiol retirando la cuarta fase de la tercera fase.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende además reciclar la tercera fase recuperada de tal modo que el disolvente de extracción comprende la tercera fase recuperada.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende además tratar la cuarta fase recuperada para purificar adicionalmente el 1,3-propanodiol en la cuarta fase.
5. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende además reciclar la cuarta fase de tal modo que el caldo de fermentación comprende la cuarta fase recuperada.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de volúmenes de la primera cantidad de disolución acuosa a la primera fase está comprendida aproximadamente entre 20:1 y 1:20.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la relación de volúmenes está comprendida aproximadamente entre 20:1 y 1:1.
8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la relación de volúmenes está entre aproximadamente 7:1 y 3:1.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación se concentra hasta contener al menos un extracto seco de 90 % en peso.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación se purifica parcialmente.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación tiene un pH comprendido aproximadamente entre 2 y 11.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación tiene un pH comprendido aproximadamente entre 6 y 8.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación comprende aproximadamente entre 20 % y 80 % en peso de extracto seco.

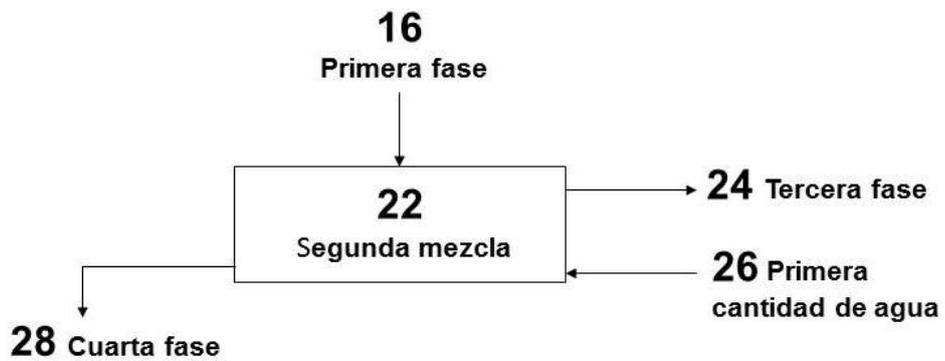
## ES 2 408 344 T3

14. El procedimiento de la reivindicación 1, que se lleva a cabo a una temperatura comprendida aproximadamente entre 20 °C y 90 °C.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, que se lleva a cabo a una temperatura comprendida aproximadamente entre 25 °C y 35 °C.
- 5 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción es esencialmente anhidro.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción está saturado con agua.
18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción se escoge en el grupo que consiste en: pentanol, 1-propanol, hexanol, alcohol oleico, 4-metil-2-pentanona, acetato de isopropilo, fosfato de tributilo, ácido oleico, aceite de soja y aceite de ricino.
- 10 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el disolvente de extracción se escoge en el grupo que consiste en hexanol y fosfato de tributilo.
20. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la primera mezcla comprende un potenciador de fase escogido en el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos.
- 15 21. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que el potenciador de fase es un alcano que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono.
22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción comprende átomos de carbono y oxígeno en una proporción comprendida aproximadamente entre 2:1 y 18:1.
23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el disolvente de extracción comprende átomos de carbono y oxígeno en una proporción comprendida aproximadamente entre 3:1 y 6:1.
- 20 24. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caldo de fermentación comprende aproximadamente entre 5 % en peso y 85 % en peso de 1,3-propanodiol y comprende además más de aproximadamente 10 % en peso de agua y entre aproximadamente 5 % en peso y 70 % en peso de uno o más contaminantes.

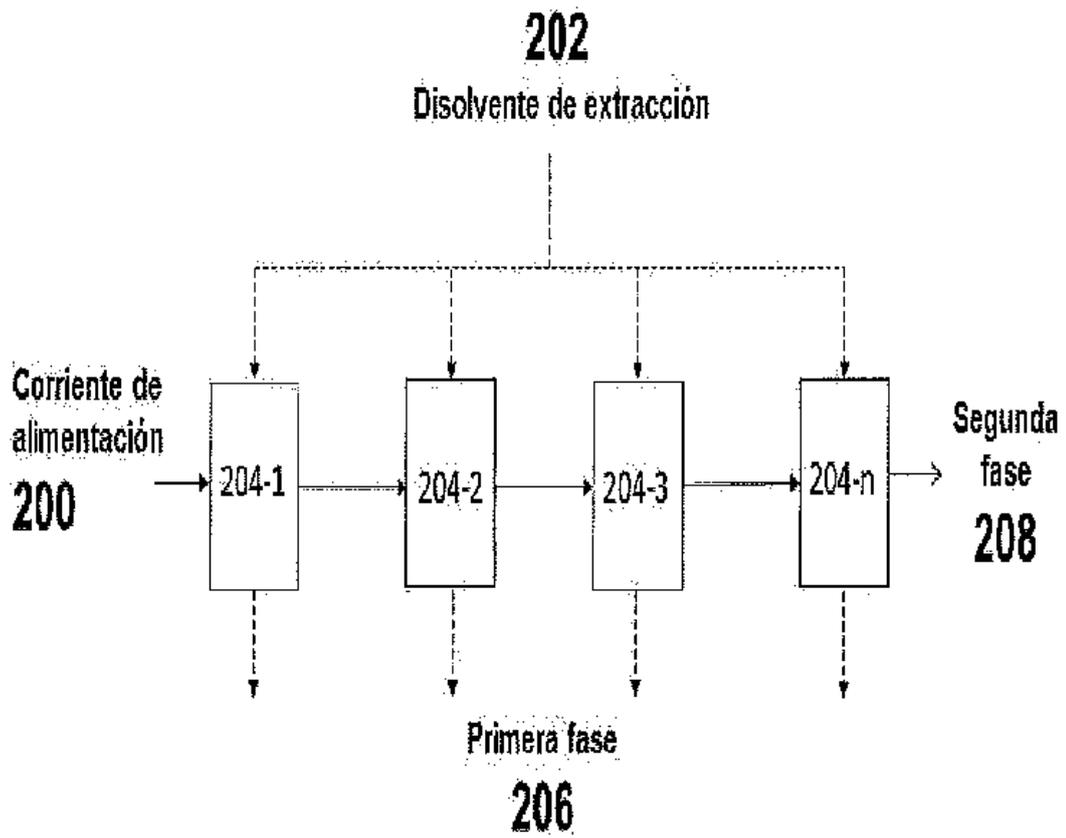
**FIGURA 1**



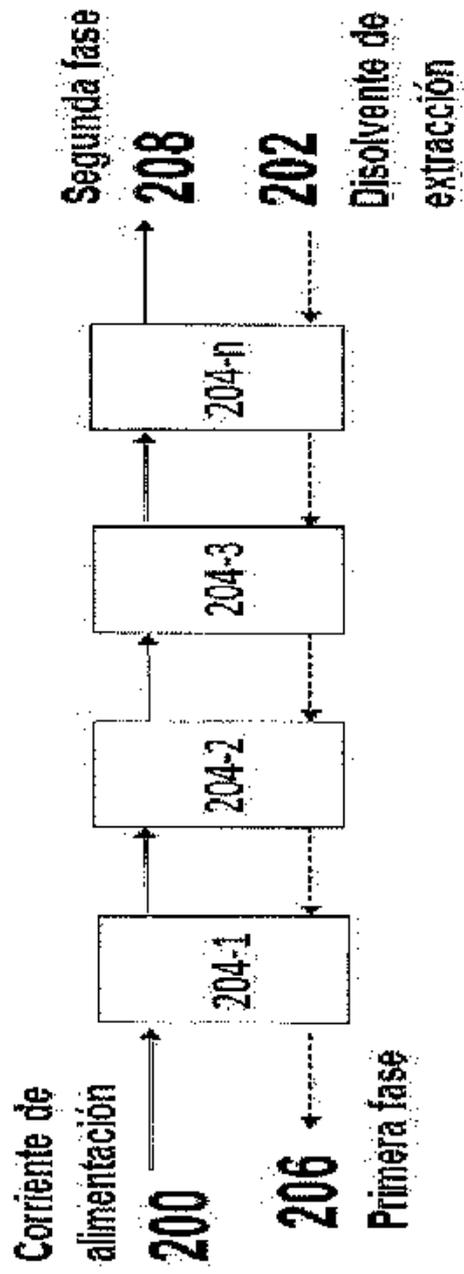
**FIGURA 2**



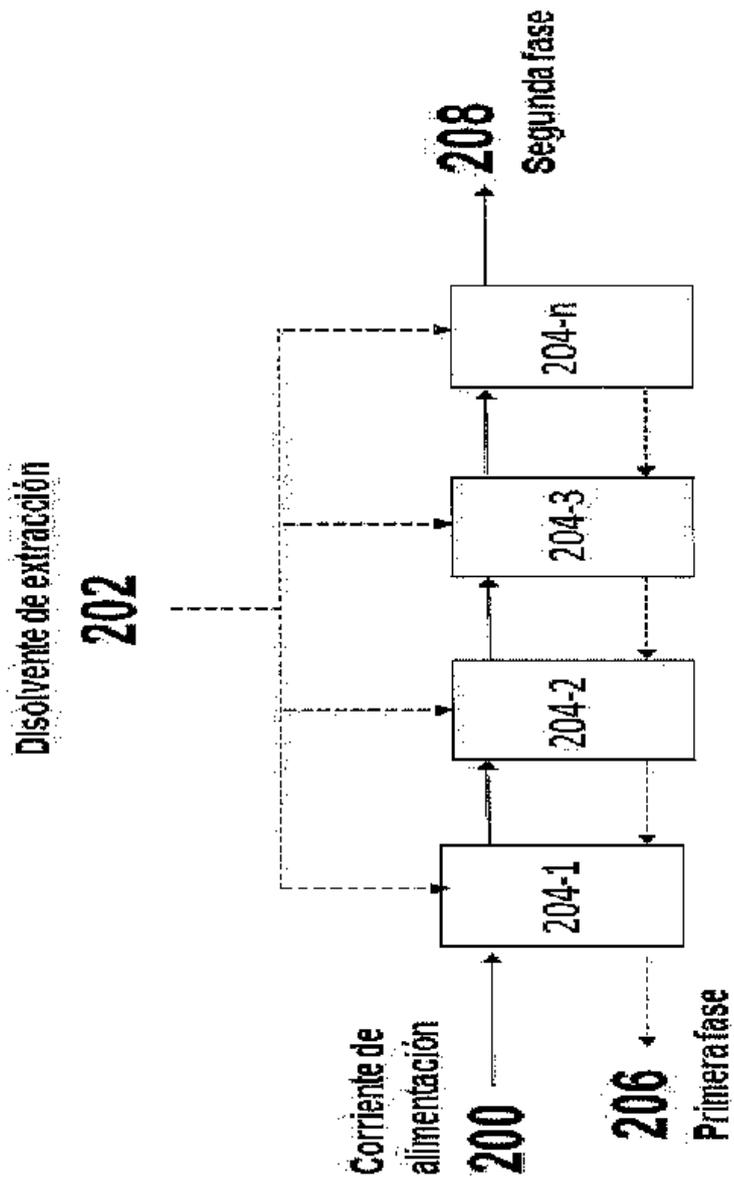
### FIGURA 3



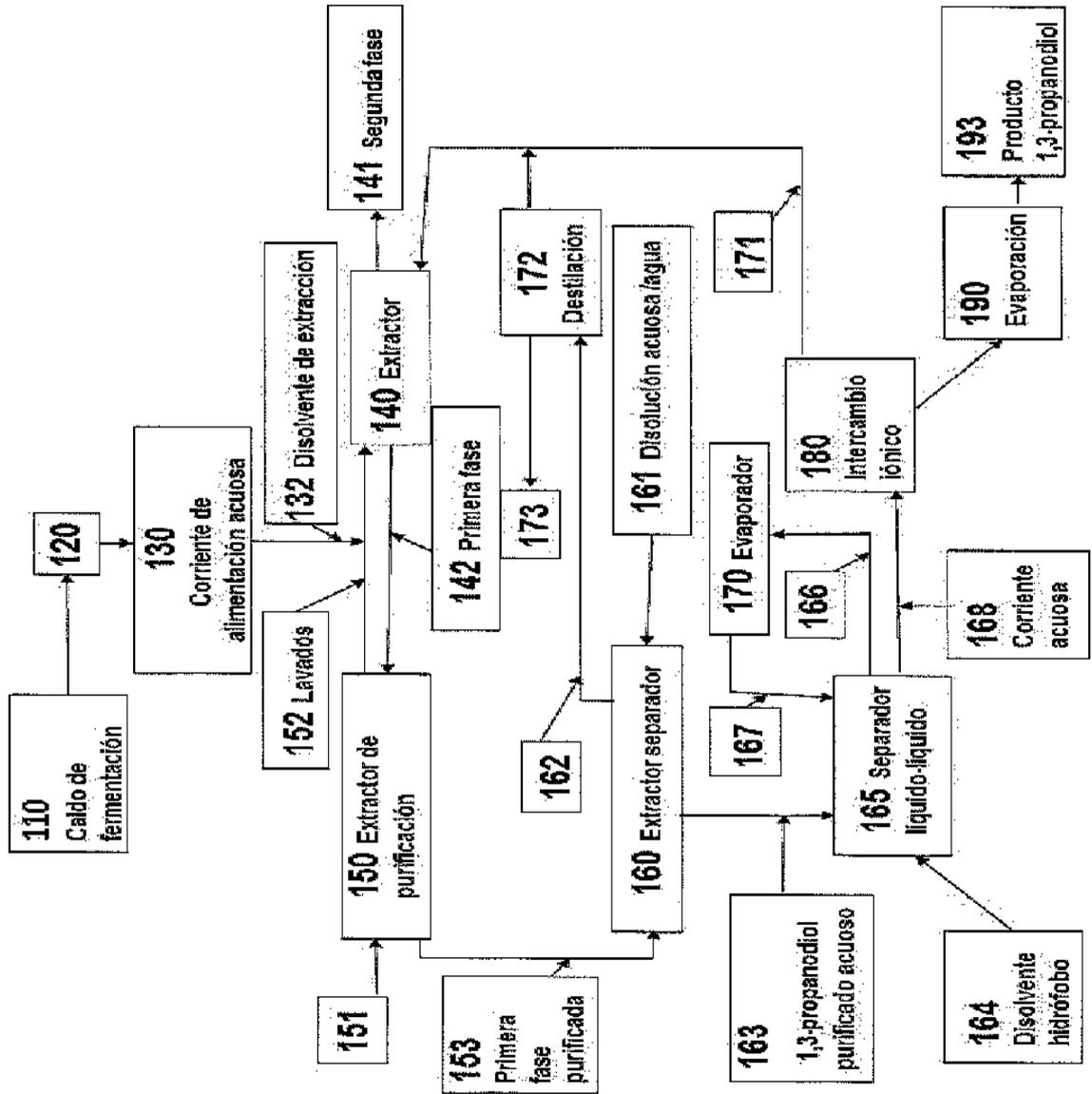
**FIGURA 4**



**FIGURA 5**



**FIGURA 6**



**FIGURA 7**

