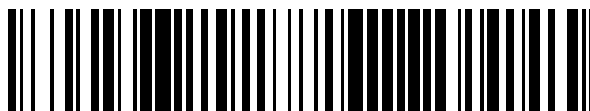


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 057**

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 11158112 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2327464**

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:

**28.06.2013**

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 2 410 057 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. 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 que son muy consumidoras de energía (a saber, un método común de purificar el PDO) necesarias para producir el PDO purificado.

**Descripción de la invención**

25 Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a procedimientos para recuperar el 1,3-propanodiol de un caldo de fermentación. El caldo de fermentación comprende agua, 1,3-propanodiol y al menos un contaminante. Preferentemente, el caldo de fermentación está concentrado y/o parcialmente purificado. En algunas realizaciones preferidas, el caldo de fermentación 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, el caldo de fermentación comprende hasta 90 % en peso de residuo sólido seco. Preferentemente, el caldo de fermentación comprende entre 30 aproximadamente 20 % en peso y aproximadamente 80 % en peso de residuo sólido seco. Preferentemente, el contaminante (al menos uno) presente en el caldo de fermentación 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, el caldo de fermentación tiene un pH comprendido aproximadamente entre 2 y 11 y, más preferentemente, comprendido aproximadamente entre 6 y 8.

40 El caldo de fermentación 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 el caldo de fermentación 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.

45 En ciertas realizaciones se puede usar un intensificador de fases escogido entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos además del disolvente de extracción, con el fin de mejorar e intensificar la separación de fases. Los intensificadores de fases preferidos son alcanos en el intervalo del hexano al decano (esto es, los que tienen de 6 a nueve átomos de carbono).

50 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 el caldo de fermentación. 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 el caldo de fermentación antes de poner en contacto el caldo de fermentación con el disolvente de extracción. De este modo, el 1,3-propanodiol es más puro en la primera fase que en el caldo de fermentación. La segunda fase comprende la mayor parte (es decir, más de aproximadamente 50 % en peso) del agua del caldo de fermentación y al menos algo del contaminante del caldo de fermentación. 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. 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.

La temperatura de la primera fase eliminada se ajusta para formar una segunda mezcla. 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 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 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 el caldo de fermentación. 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 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 el caldo de fermentación para la primera mezcla comprenda la cuarta fase recuperada.

El procedimiento de la presente invención conlleva ajustar la temperatura de la primera mezcla durante la etapa de poner en contacto los líquidos de tal modo que el 1,3-propanodiol sea más soluble en el disolvente de extracción que en el caldo de fermentación y el disolvente de extracción es hexanol. La primera mezcla del caldo de fermentación y del disolvente de extracción se separa en la primera fase y la segunda fase, como se ha descrito previamente en el texto. La primera fase se retira de la segunda fase. La temperatura de la primera fase se ajusta de tal modo que se forma una segunda mezcla. La segunda mezcla se separa en una tercera fase y una cuarta fase. La tercera fase comprende la mayor parte del hexanol procedente de la primera fase y la cuarta fase comprende 1,3-propanodiol. La relación de pesos en la cuarta fase de 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente es mayor que la relación de pesos entre las cantidades de 1,3-propanodiol y el mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa antes de que el caldo de fermentación se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción.

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.

### 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 un cambio de temperatura.

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.

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.

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

La figura 1 es un esquema de un procedimiento de la presente invención. 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 hexanol. La proporción volumen/volumen de disolvente de extracción 10 a caldo de fermentación 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. El disolvente de extracción tiene un parámetro hidrófobo logP de 1,8 ( $\log P = [\text{solute}]_{\text{octanol}} / [\text{solute}]_{\text{agua}}$ ).

El caldo de 1,3-propanodiol acuoso 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 el caldo de fermentación 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 el caldo de fermentación 14 antes de que el caldo de fermentación 14 se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción 10. La primera fase 16 se separa y se retira de la segunda fase 18.

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 lleva a cabo mediante un cambio de temperatura (figura 2).

El 1,3-propanodiol se separa del disolvente mediante extracción y separación por extracción a diferentes temperaturas (figura 2). Esto se realiza utilizando hexanol como el disolvente de extracción 44. La corriente de alimentación acuosa 40 se pone en contacto con hexanol a aproximadamente 80 °C en un mezclador-decantador 42 y, después de decantar la fase acuosa 46 (por ejemplo, que comprende agua del caldo de fermentación) con las impurezas, se desecha. La mezcla de hexanol y 1,3-propanodiol 45 que se retira a 80 °C se enfría hasta aproximadamente 30 °C, con lo cual el material se separará en dos fases en el separador-extractor 48. Una fase 50 comprende hexanol y se puede reciclar. La otra fase 52 comprende agua y está enriquecida en 1,3-propanodiol. Una relación de peso preferida de caldo con 30 % de residuo sólido seco a hexanol sería aproximadamente 1:3.

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 el caldo 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 caldo 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). El caldo de fermentación 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 del caldo (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) del caldo de fermentación 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 el caldo desechado (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 el caldo de fermentación 110. La presente invención proporciona medios para recuperar 1,3-propanodiol a partir del caldo de fermentación. Sin embargo, debería entenderse que la presente invención no está

limitada solo a ser usada junto con un caldo de fermentación que ha sido purificado y/o concentrado, como se aclara más adelante en el texto.

5 Preferentemente, al menos aproximadamente 75 % en peso de los sólidos del caldo de fermentación 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 del caldo de fermentación y, más preferentemente aún, al menos aproximadamente 95 %. El contenido de extracto seco de sólidos del caldo de fermentación filtrado está comprendido preferentemente entre aproximadamente 8 y 20 % y es más preferentemente aproximadamente 15 % sobre la base de extracto seco. Opcionalmente, el caldo de fermentación 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 %.

El caldo de fermentación 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.

15 El disolvente de extracción hexanol 132 se puede poner en contacto en un extractor 140 con el caldo de fermentación 130 filtrado y, opcionalmente, concentrado. El disolvente de extracción 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 caldo 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.

25 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.

30 La primera fase 142 que comprende el disolvente de extracción comprende 1,3-propanodiol, extraído del caldo 130 mediante el disolvente junto con algunas de las impurezas presentes en el caldo de fermentación 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) 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 140.

40 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 centrífugos. El número de los mismos puede variar de uno a múltiples unidades, dependiendo de la eficacia requerida para la purificación.

45 El 1,3-propanodiol purificado en el disolventes de extracción, 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 unidad de puesta en contacto líquido-líquido y puede ser un mezclador-decantador, o un dispositivo centrífugo 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 procedente de la unidad de separación por extracción 160 puede ser 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 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.

55 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 un mezclador-decantador o un dispositivo centrífugo 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.

La corriente de disolventes mezclados 166 contiene una mezcla de disolvente hidrófobo (por ejemplo, hexano) y disolvente de extracción 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.

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.

La recuperación de 1,3-propanodiol a partir de un caldo de fermentación complejo 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 un caldo de fermentación complejo que comprende PDO e impurezas. Determinados contaminantes que pueden estar presentes en el caldo de fermentación son compuestos 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

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 interactúan 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 un caldo de fermentación en hexanol, como en la presente invención, fue inesperada.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones preferidas de la invención. Las personas diestras 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 con destreza 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 sin salirse del espíritu y del alcance de la invención.

#### **Ejemplo 1. Cambio en la temperatura durante la extracción de 1,3-propanodiol**

Se puede purificar 1,3-propanodiol (PDO) mediante extracción en hexanol separando y enfriando luego la fase de disolvente ligera y separando luego la fase acuosa pesada que se forma. El 1,3-propanodiol más puro estará presente en esta fase acuosa.

Se extrajeron 3 g de una mezcla con un contenido de residuo sólido seco de 30 % que contenía 1,3-propanodiol a purificar y con una composición como se indica en la tabla que va a continuación, en dos etapas a 90 °C. La cantidad de hexanol nuevo usado en cada etapa fue de 12 g. La fase ligera procedente de la segunda extracción se usó luego para extraer PDO de 3 g adicionales de materia con extracto seco de 30 % en una tercera extracción. Todas las extracciones y separaciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio cónicos de un volumen de aproximadamente 50 ml.

Cada extracción se llevó a cabo durante 20 minutos con agitación periódica. Se desechó la fase ligera procedente de la primera extracción.

El análisis de la fase ligera para la tercera extracción se da en la tabla que va a continuación. Esta fase ligera se

enfria luego hasta temperatura ambiente (25 °C). Cuando se enfria, se separa en dos fases y la fase pesada acuosa nueva formada se separa y se analiza; los resultados se indican en la tabla.

Tabla 1

Corriente de alimentación			Fase ligera a 90 °C			Fase pesada a 25 °C			Selectividad	
PDO	GLI	GLU	PDO	GLI	GLU	PDO	GLI	GLU	GLI/PDO	GLU/PDO
24,2	1,86	0,46	6,03	0,16	0,00	28,3	1,69	0,03	1,3	18

5 Selectividad =  $\frac{[\text{PDO}/\text{impureza}]_{\text{fase pesada}}}{[\text{PDO}/\text{impureza}]_{\text{corriente de alimentación}}}$ . Impureza = GLI o GLU

GLI = glicerol. GLU = glucosa

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

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

10 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  
15 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 2

	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 %	

20 **Ejemplo 3. Selección de disolventes**

**Ejemplo 3a. Mezcla de PDO con disolventes individuales**

25 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 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).  
30

Tabla 3

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

**Ejemplo 3b. Caldo con mezclas de disolventes**

5 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.

Tabla 4

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	
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

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

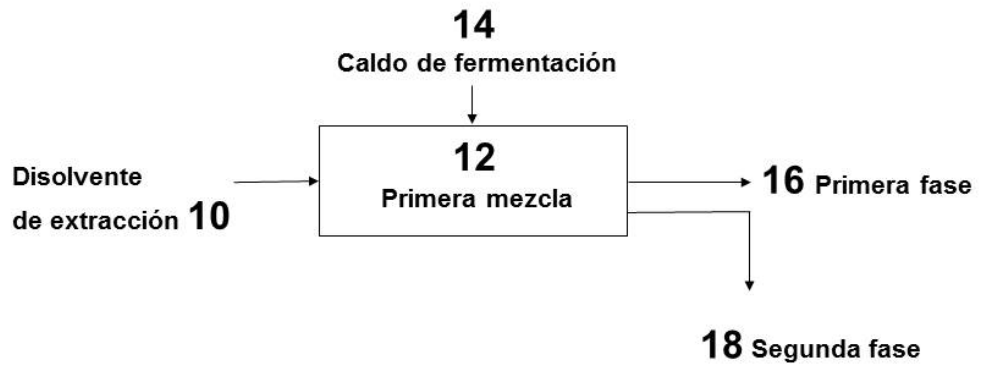


5 Como antes, la tabla muestra los coeficientes de distribución de las especies (definidos como el cociente entre la concentración en la fase de disolvente y la concentración en la fase acuosa) y la selectividad de la extracción de PDO comparado con glicerol (definida como el cociente entre el coeficiente de distribución del PDO y el coeficiente de distribución del glicerol). En todos los casos, la pureza del PDO extraído es mayor de 92,5 % en la corriente de alimentación. Las selectividades de las mezclas de disolventes (PDO/glicerol) son, con frecuencia, mayores que las de los disolventes individuales, previamente mostradas, y la exclusión de glucosa por estas mezclas de disolventes es normalmente muy buena.

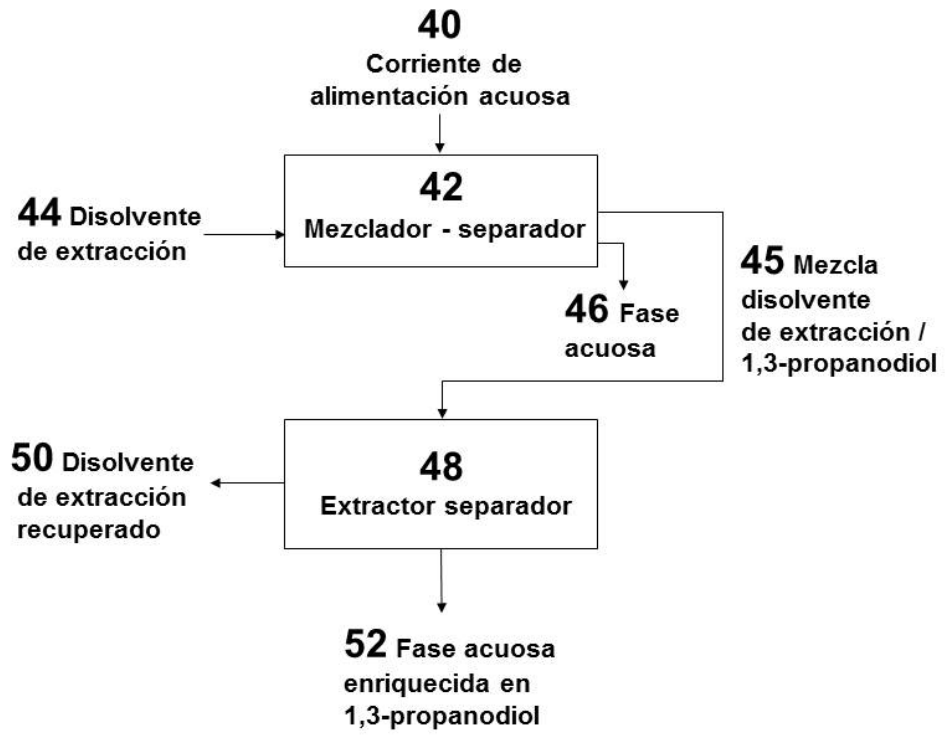
**REIVINDICACIONES**

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 con al menos un disolvente de extracción para formar una primera mezcla y
- separar la primera mezcla en una primera fase y una segunda fase,
- 10 en el cual 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 cualquier contaminante presente 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 se haya puesto en contacto con el disolvente de extracción y
- en el que la segunda fase comprende la mayor parte del agua y al menos alguno de los contaminantes del caldo de fermentación;
- de modo que dicho procedimiento comprende además:
- 15 ajustar la temperatura de la primera mezcla durante la etapa de puesta en contacto de tal modo que el 1,3-propanodiol sea más soluble en el disolvente de extracción que en el caldo de fermentación, donde el disolvente de extracción es hexanol;
- separar la primera mezcla en la primera fase y la segunda fase;
- retirar la primera fase de la segunda fase;
- 20 ajustar la temperatura de la primera fase de tal modo que se forme una segunda mezcla; y
- separar la segunda mezcla en una tercera fase y una cuarta fase, de modo que la tercera fase comprende la mayor parte del hexanol de la primera fase y la cuarta fase comprende 1,3-propanodiol;
- 25 en el que la relación de pesos, en la cuarta fase, de 1,3-propanodiol a cualquier contaminante presente 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.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recuperar 1,3-propanodiol separando y retirando la cuarta fase de la tercera fase.
3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contaminante 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 y sus mezclas.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el compuesto hidroxilado de bajo peso molecular se escoge en el grupo que consiste en glicerol, glucosa y butanotriol.

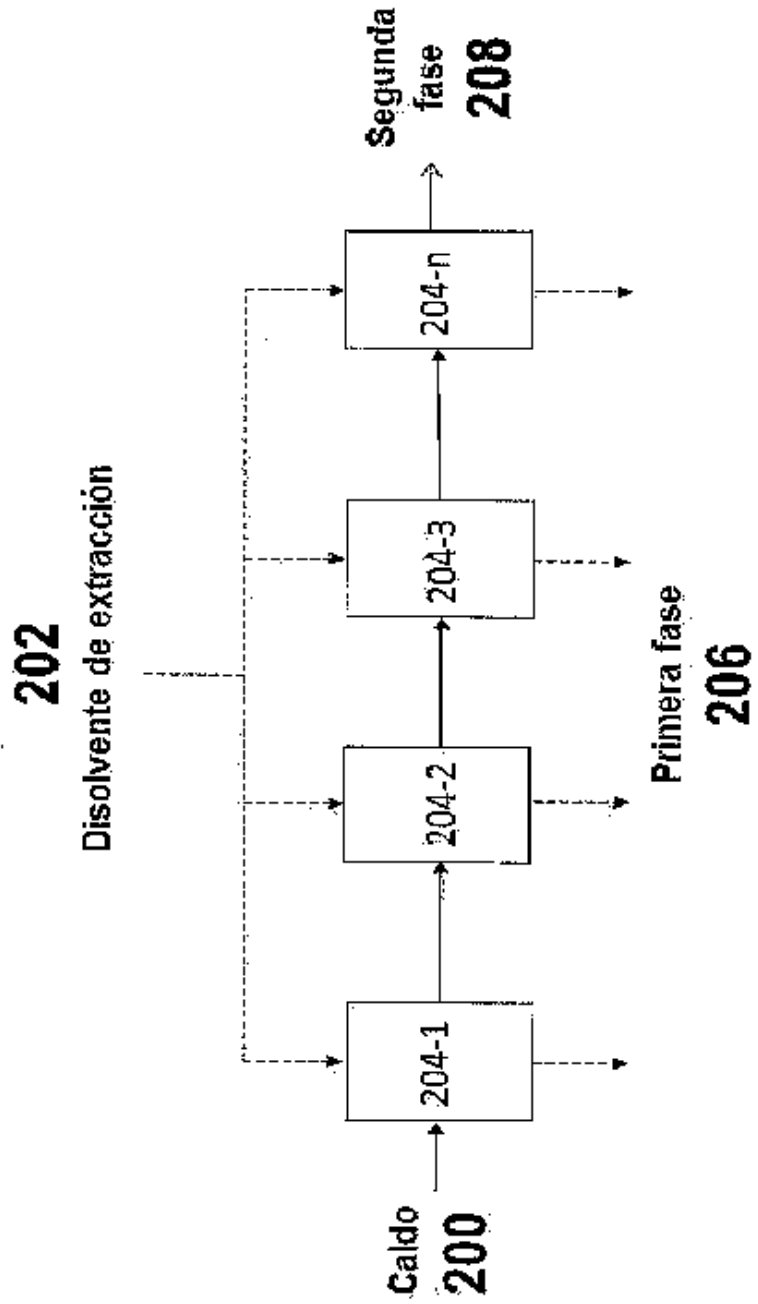
# FIGURA 1



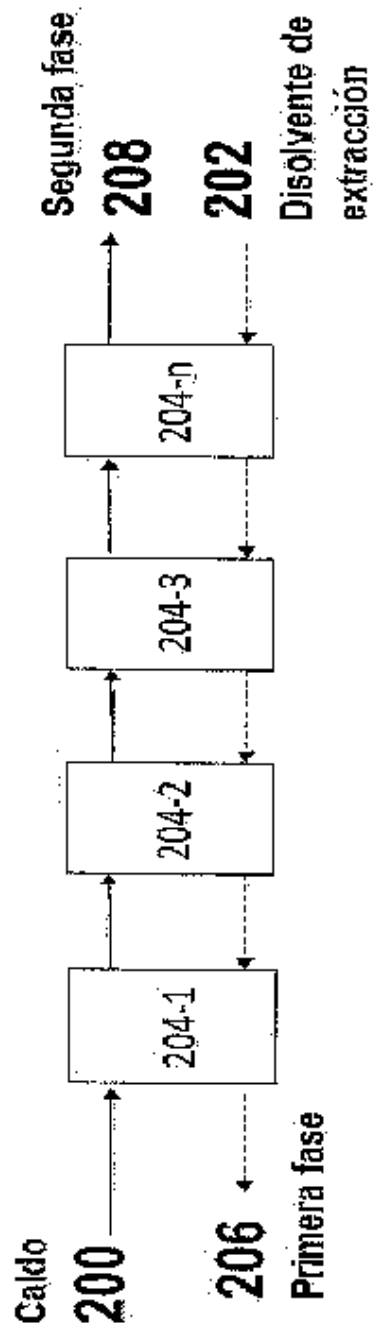
## FIGURA 2



**FIGURA 3**



**FIGURA 4**



**FIGURA 5**

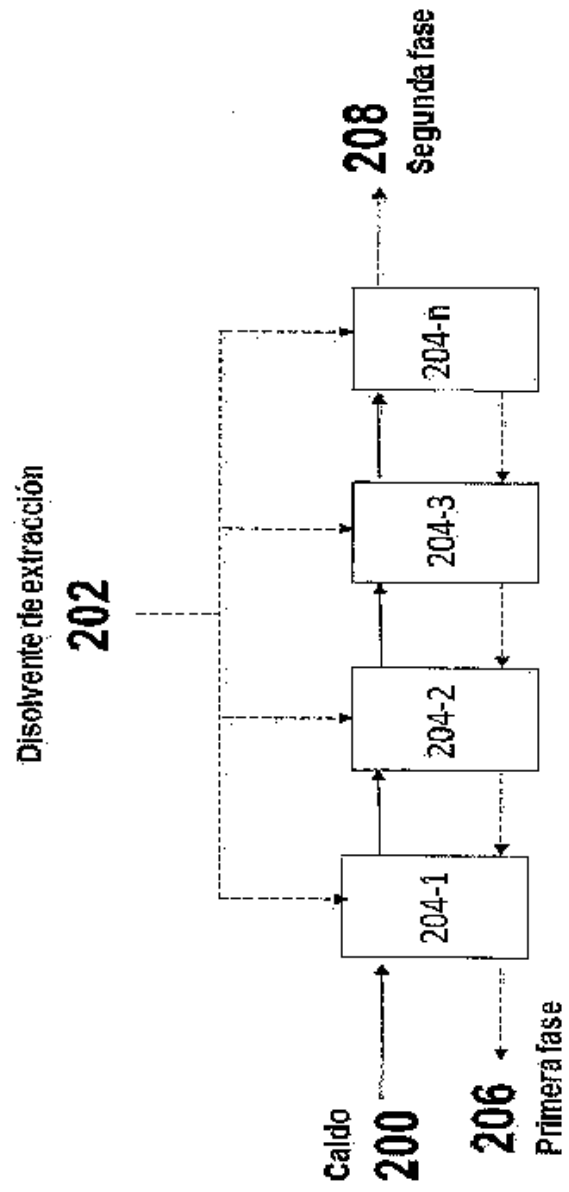


FIGURA 6

