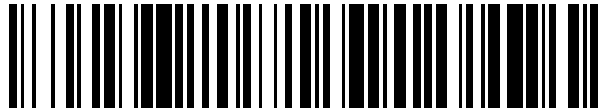


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 541**

51 Int. Cl.:

B01D 11/04 (2006.01)

C07C 29/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2004** **E 11158110 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 2327465**

54 Título: **Proceso 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:
10.10.2014

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.;
VITTNER, ASHER y
BAIADA, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 505 541 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

Proceso para producir 1,3-propanodiol.

Campo técnico

5 **[0001]** La presente invención se refiere en general a procesos para producir y recuperar 1,3-propanodiol. Más en concreto, hace referencia a métodos que dependen de disolventes de extracción para la producción y la recuperación de 1,3-propanodiol.

Antecedentes de la técnica

10 **[0002]** El 1,3-propanodiol (PDO) purificado puede ser producido comercialmente mediante métodos conocidos en la técnica que pueden implicar fermentación, sustancias químicas y procesos de separación mecánicos. Por ejemplo, Malinowski describe la extracción de 1,3-propanodiol de caldos de fermentación en *Biotechnology Techniques*, 1999, 13: 127-130. Es posible producir 1,3-propanodiol por fermentación, y la producción de esta manera requiere métodos de purificación del 1,3-propanodiol que tienen como objetivo eliminar las impurezas producidas por la fermentación. Cuando se produce PDO por fermentación, el caldo puede contener un número de compuestos tales como glicerol y 1,2,4-butanotriol, que son muy similares al PDO en composición química y propiedades. La glucosa, un material que se puede utilizar para alimentar la fermentación, es un compuesto que también presenta similitudes con el 1,3-propanodiol y pueden quedar cantidades residuales de glucosa después de la fermentación. Una desventaja del proceso de fermentación empleando glucosa para producir 1,3-propanodiol es que los azúcares como la glucosa producen color en procesos posteriores que implican calor, como la destilación y la evaporación. Preferentemente, la glucosa residual se separa del PDO para purificarlo. Es necesario llevar a cabo un proceso para separar el 1,3-propanodiol de las impurezas aparte de los azúcares, lo cual proporcionará una mayor pureza del PDO y puede eliminar o reducir la cantidad de destilación que emplea un gran consumo energético (es decir, un método común de purificar el PDO) requerida para producir el PDO purificado.

Descripción de la invención

25 **[0003]** Algunas realizaciones de la presente invención están dirigidas a procesos para la recuperación de 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 es concentrado y/o parcialmente purificado. En algunas realizaciones preferidas, el caldo de fermentación comprende aproximadamente entre un 5 % y un 85 % en peso de 1,3-propanodiol y comprende además una cantidad superior a un 10 % aproximadamente en peso de agua y entre un 5 % y un 70 % aproximadamente en peso de uno o más de los contaminantes. En algunas realizaciones, el caldo de fermentación comprende hasta un 90 % en peso de residuos secos. Preferentemente, el caldo de fermentación comprende aproximadamente entre un 20 % y un 80 % en peso de residuos secos. El al menos un contaminante presente en el caldo de fermentación es preferentemente un compuesto seleccionado del grupo consistente 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 seleccionar del grupo consistente en glicerol, glucosa y butanotriol. Preferentemente, el caldo de fermentación tiene un pH comprendido entre 2 y 11 aproximadamente, más preferentemente comprendido entre 6 y 8 aproximadamente.

40 **[0004]** El caldo de fermentación se pone en contacto con al menos un disolvente de extracción para formar una mezcla. El contacto del disolvente de extracción y el caldo de fermentación puede llevarse a cabo a contracorriente, en corriente cruzada o a contracorriente cruzada, tal y como se explica más adelante. El contacto puede llevarse a cabo utilizando más de una etapa, como se conoce en la técnica para poner en contacto dos líquidos. En algunas realizaciones, el disolvente de extracción es esencialmente anhidro (es decir, comprende menos de un 0,5 % en peso aproximadamente de agua) y en otras está saturado de agua. Preferentemente, el al menos un disolvente de extracción se selecciona del grupo consistente en alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos, éteres o aceites vegetales con el parámetro hidrófobo logP (coeficiente de reparto) comprendido entre 0,8 y 7,7 aproximadamente ($\log P = \frac{[\text{solute}]_{\text{octanol}}}{[\text{solute}]_{\text{agua}}}$). En algunas realizaciones preferidas, el disolvente de extracción tiene un parámetro hidrófobo comprendido aproximadamente entre 0,8 y 2,9. (*Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 30, pp. 81-87, julio 1987; *Biotechnol. Prog.*, Vol. 7, No. 2.) En algunas realizaciones, el disolvente de extracción se selecciona del grupo consistente en (1) alcanos tales como pentanol, propan-1-ol, hexanol o alcohol oleico, (2) cetonas como 4-metilpentan-2-ona, (3) ésteres como acetato de isopropilo o 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 algunas realizaciones, el disolvente de extracción tiene una relación atómica de carbono a oxígeno comprendida aproximadamente entre 2:1 y 18:1, más preferiblemente entre 2:1 y 10:1, siendo lo más preferible entre 3:1 y 6:1.

55 **[0005]** En ciertas realizaciones, se puede utilizar un potenciador de fase seleccionado entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos además de los disolventes de extracción (como los mencionados anteriormente) para potenciar la fase de separación. Los potenciadores de fase preferidos son alcanos en el intervalo del hexano al decano (es decir, los que tienen de 6 a 9 átomos de carbono).

[0006] La primera mezcla se separa en una primera fase y una segunda fase. La primera fase comprende una mayoría (es decir, más del 50 % aproximadamente) del disolvente de extracción y al menos parte del 1,3-propanodiol que estaba presente en el caldo de fermentación. La relación de peso en la primera fase de 1,3-propanodiol con respecto a cualquier contaminante presente es mayor que la relación de peso de 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación entre en contacto con el disolvente de extracción. De este modo, el 1,3-propanodiol es más puro en la primera fase que el 1,3-propanodiol en el caldo de fermentación. La segunda fase comprende una mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del agua del caldo de fermentación y al menos parte del contaminante del caldo de fermentación. La separación se puede llevar a cabo utilizando los métodos conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, la etapa en la que se ponen en contacto los líquidos y la separación de la primera y la segunda fase se llevan a cabo en un mezclador-decantador. En determinadas realizaciones preferidas, la primera fase se separa de la segunda fase empleando una centrifugadora. El 1,3-propanodiol purificado se recupera eliminando la primera fase de la segunda fase. Ciertas realizaciones de la presente invención se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 20°C y 90°C aproximadamente, más preferiblemente entre 25°C y 35°C aproximadamente, siendo lo más preferible a una temperatura de unos 30°C.

[0007] La primera fase eliminada comprende además al menos un poco de agua, además del 1,3-propanodiol y del disolvente de extracción; y la primera fase eliminada se pone en contacto con un disolvente hidrófobo para formar una segunda mezcla. Preferentemente, la relación de peso de la primera fase eliminada con respecto al disolvente hidrófobo en la segunda mezcla está comprendida entre 4:1 y 1:4 aproximadamente, siendo más preferible entre 2:1 y 1:2. Preferentemente, el disolvente hidrófobo se selecciona de entre disolventes con un logP (coeficiente de reparto) entre 3,0 y 10 aproximadamente, preferiblemente entre 3,5 y 5,5. Preferentemente, el disolvente hidrófobo se selecciona de alcanos que tengan pesos moleculares en el intervalo del hexano al dodecano. La segunda mezcla se separa en una tercera fase y una cuarta fase. La tercera fase comprende la mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del disolvente de extracción y del disolvente hidrófobo de la segunda mezcla. La cuarta fase comprende 1,3-propanodiol y la mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del agua de la primera fase. La relación de peso en la cuarta fase del 1,3-propanodiol con respecto a cualquier contaminante presente es mayor que la relación de peso del 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación entre en contacto con el disolvente de extracción. De este modo, el 1,3-propanodiol en la cuarta fase es más puro que el 1,3-propanodiol en el caldo de fermentación. Se puede recuperar el 1,3-propanodiol eliminando la cuarta fase de la tercera fase.

[0008] Ciertos métodos conocidos en la técnica para la purificación del PDO de una solución acuosa (por ejemplo, un caldo de fermentación) que comprende contaminantes conllevan la extracción de los contaminantes a la vez que dejan el PDO en la corriente de alimentación acuosa. Ciertos métodos de la presente invención conllevan la extracción del PDO de la corriente de alimentación acuosa mediante una fase de disolvente apartada de los contaminantes presentes en la solución acuosa. Ciertas realizaciones de la presente invención pueden aumentar la pureza del 1,3-propanodiol de corrientes de alimentación impuras.

Breve descripción de las figuras

[0009]

La figura 1 es un diagrama de flujo conforme a la presente invención para la recuperación de 1,3-propanodiol.

La figura 2 es un diagrama de flujo conforme a la presente invención para la recuperación de 1,3-propanodiol con separación por extracción que conlleva un disolvente hidrófobo.

La figura 3 es un diagrama de flujo que pone 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 que pone en contacto a 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 que pone en contacto a 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 conforme a la presente invención para la recuperación de 1,3-propanodiol.

La figura 7 es un diagrama de flujo conforme a la presente invención para la recuperación de 1,3-propanodiol que conlleva un proceso de lavado.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

[0010] La figura 1 es un esquema de un proceso 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 disolvente de extracción 10 en un extractor 12 para formar una primera mezcla. Preferentemente, el disolvente de extracción es inmiscible

o parcialmente miscible con agua en un intervalo de temperaturas (p. ej.: entre los 2°C y los 100°C). La relación de volumen/volumen del disolvente de extracción 10 con respecto al caldo de fermentación 14 (p.ej.: un caldo de fermentación filtrado, como se describe más adelante en el texto) está preferentemente entre 1:4 y 50:1 y más preferentemente alrededor de 10:1. En algunas realizaciones preferidas, el disolvente de extracción tiene un parámetro hidrófobo logP ($\log P = [\text{sólido}]_{\text{octanol}}/[\text{sólido}]_{\text{agua}}$) comprendido entre 0,8 y 7,7 aproximadamente y más preferiblemente entre 0,8 y 2,9, como los que se listan en la siguiente tabla. Un disolvente de extracción preferido es el fosfato de tributilo (conocido como "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 solución acuosa de 1,3-propanodiol 14 y el disolvente de extracción (p.ej.: TBP) 10 se agitan a una temperatura comprendida entre 2°C y 100°C aproximadamente y más preferiblemente a 30°C. Después de la agitación, se deja que la mezcla se asiente y se separe en dos fases. Una primera fase 16 comprende una mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del disolvente de extracción y una segunda fase 18 comprende una mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del agua presente en la primera mezcla 12. La primera fase comprende al menos parte del 1,3-propanodiol que estaba presente en el caldo de fermentación 14 y la relación de peso del 1,3-propanodiol con respecto a cualquier contaminante presente en la primera fase es mayor que la relación de peso del 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en el caldo de fermentación 14 antes de que el caldo de fermentación entre en contacto con el disolvente de extracción 10. La primera fase 16 se separa y se elimina de la segunda fase 18 para recuperar 1,3-propanodiol mediante métodos conocidos en la técnica (p. ej.: centrifugación y decantación, entre otros). El 1,3-propanodiol recuperado es más puro (es decir, tiene relativamente menos contaminantes por cantidad de 1,3-propanodiol presente) que el caldo de fermentación inicial.

[0011] La primera fase 16 comprende 1,3-propanodiol y disolvente de extracción y la mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del 1,3-propanodiol se puede volver a transferir (p.ej.: separándolo por extracción) mediante varios métodos a una fase acuosa enriquecida. En algunas realizaciones, el proceso de separación por extracción puede conllevar la utilización de conocidos sistemas que emplean mezcladores-decantadores o sistemas de centrifugación. El proceso de separación por extracción se lleva a cabo empleando un segundo disolvente que es hidrófobo (Figura 2).

[0012] La separación por extracción con un disolvente hidrófobo se muestra en la figura 2. Preferentemente, el disolvente hidrófobo se selecciona de entre disolventes con un logP (coeficiente de reparto) comprendido entre 3,0 y 5,5 aproximadamente, como los de la siguiente tabla. Los disolventes hidrófobos preferidos son alcanos en el intervalo del hexano al decano.

decanol	4,0
dodecanol	5,0
hexano	3,5
heptano	4,0
octano	4,5
decano	5,98
aceite de soja	7,4

La primera fase 16, que comprende 1,3-propanodiol, disolvente de extracción y al menos parte de agua, puede ponerse en contacto con un disolvente de extracción 36 (p. ej.: hexano) para formar una segunda mezcla 32, y se deja que la mezcla 32 se asiente para formar dos fases. El proceso de contacto y asentamiento puede llevarse a cabo en un equipo mezclador-decantador. En algunas realizaciones, se pueden separar las dos fases en una centrifugadora. Una de las dos fases es una fase de disolvente 34 que comprende una mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del disolvente de extracción y del disolvente hidrófobo. La otra fase es una fase acuosa 38 enriquecida con 1,3-propanodiol que fue transferido de la primera fase 16. La fase acuosa 38 comprende una mayoría (es decir, más del 50 % en peso aproximadamente) del agua y el 1,3-propanodiol que estaba presente en la primera fase 16. En el proceso de separación por extracción con el disolvente hidrófobo, una relación preferida de la primera fase 16 con respecto al disolvente hidrófobo 36 está en el intervalo comprendido entre 4:1 y 1:4 aproximadamente, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2 aproximadamente.

[0013] Los procesos representados en las figuras 1 y 2 pueden aumentar el contenido de 1,3-propanodiol de un caldo de fermentación u otra corriente de alimentación acuosa, calculado en una base sin agua, en el intervalo desde 85 % hasta por encima de 99 % en peso aproximadamente, y el 1,3-propanodiol puede ser mucho más puro en la corriente de alimentación inicial.

[0014] El proceso para poner en contacto el 1,3-propanodiol y el disolvente puede llevarse a cabo en una o múltiples etapas. El tratamiento con múltiples etapas (p. ej. de 1 a n) aumenta la efectividad de la transferencia de 1,3-propanodiol de una fase a la otra. Hay diversas formas de utilizar múltiples etapas. Por ejemplo, para realizar una extracción se puede llevar a cabo un proceso de corriente cruzada (Figura 3), como se conoce en la técnica. Puede haber cualquier número de etapas desde 1 hasta n, representando cada etapa una mezcla y separación (p. ej.: mezcladores decantadores, 204-1, 204-2, 204-3, 204-n). El disolvente de extracción nuevo 202 se añade en cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, mientras que el caldo 200 que contiene 1,3-propanodiol pasa por cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n por turnos. En cada etapa hay dos fases y la fracción con disolvente que contiene 1,3-propanodiol (es decir, la primera fase 206) se puede eliminar en cada etapa. Normalmente, estas fracciones se pueden combinar. En cada etapa se pueden proporcionar los medios para el reciclado interno del disolvente de extracción 202 o la segunda fase 208, de manera que la proporción de las fases se puede optimizar en lo que respecta a las características de coalescencia y separación.

[0015] Alternativamente, para realizar una extracción se puede llevar a cabo un proceso a contracorriente (Figura 4), como se conoce en la técnica. Éste proceso puede tener cualquier número de etapas desde 1 hasta n y cada etapa representa una mezcla y separación (p. ej.: mezcladores decantadores, 204-1, 204-2, 204-3, 204-n). El caldo 200 que contiene 1,3-propanodiol y el disolvente de extracción 202 se hacen pasar en direcciones opuestas por las etapas 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, de forma que lo que queda del caldo (es decir, segunda fase 208) deja la última etapa 204-n, y la primera fase 206 deja la etapa 204-1. También en esta configuración, en cada etapa 204-1, 204-2, 204-3, 204-n se pueden proporcionar los medios para el reciclado interno del disolvente de extracción 202 o la segunda fase 208, de manera que la proporción de las fases se puede optimizar en lo que respecta a las características de coalescencia y separación.

[0016] Otro método de extracción posible puede conllevar un proceso a contracorriente cruzada (como se conoce en la técnica, Figura 5) del caldo de fermentación 200 y el disolvente de extracción 202. En este método, se puede añadir el disolvente de extracción nuevo 202 en cualquiera de las etapas desde 1 hasta n 204-1, 204-2, 204-3, 204-n, pero se hace pasar la primera fase 206 a contracorriente desde la etapa 204-n y se retira en la etapa 204-1, de forma que lo que queda del caldo (es decir, segunda fase 208) deja la última etapa n.

[0017] La figura 6 corresponde a un esquema más detallado del proceso de la presente invención. Un caldo de fermentación producido por fermentación u otra solución acuosa que comprende 1,3-propanodiol 110 comprende al menos un contaminante que se puede seleccionar de entre ácidos orgánicos o sales de los mismos, sales inorgánicas, fragmentos de proteínas, cetonas, iones metálicos, células, restos celulares, productos de fermentación (p. e.: glicerol y 1,2,4-butanotriol, entre otros), impurezas de color, agua, nutrientes (p. ej.: amoníaco y fosfato, entre otros) y fuentes de carbono no utilizadas (p. ej.: glucosa). Se puede generar un inóculo de fermentación utilizando un sistema de expansión del inóculo de fermentación. El inóculo de fermentación se introduce en un proceso de fermentación para producir 1,3-propanodiol, junto con nutrientes nuevos, agua y una fuente de carbono. Los métodos de fermentación se conocen en la técnica. Después se procesa el cultivo celular para recuperar el caldo de fermentación 110. La presente invención proporciona medios para recuperar 1,3-propanodiol del caldo de fermentación. No obstante, debería entenderse que la presente invención no está limitada a usarse junto con un proceso de fermentación, ni está limitada a usarse con un caldo que ha sido purificado y/o concentrado, como se indica más adelante en el texto.

[0018] Preferentemente, al menos el 75 % en peso aproximadamente de los sólidos (es decir, células y restos celulares) en el caldo de fermentación 110 se eliminan mediante métodos de filtración o centrifugación 120 conocidos en la técnica (p. ej.: un filtro rotativo de vacío o un filtro de banda de vacío). Más preferiblemente, al menos el 90 % en peso aproximadamente de los sólidos en el caldo de fermentación 110 se eliminan, siendo lo más preferible al menos un 95 % en peso aproximadamente. El contenido de residuos secos del caldo de fermentación filtrado está comprendido preferiblemente entre el 8 % y el 20 % aproximadamente, siendo más preferible un 15 % aproximadamente en una base de residuos secos. El caldo de fermentación filtrado 120 se puede concentrar de manera opcional eliminando el agua en un evaporador 130, de manera que se obtenga un caldo que contenga preferiblemente de un 30 % a un 50 % aproximadamente de residuos secos, siendo más preferible un 40 % aproximadamente.

[0019] El caldo de fermentación 110, 120 puede experimentar una purificación parcial y/o un pre-tratamiento antes de la recuperación del 1,3-propanodiol empleando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la purificación parcial puede comprender la precipitación y la eliminación de ciertas impurezas.

[0020] Se puede poner en contacto en un extractor un disolvente de extracción 132 que comprende uno o más disolventes 140 con el caldo de fermentación 130 filtrado y opcionalmente concentrado. Un disolvente de extracción preferido es el fosfato de tributilo (TBP). El extractor 140 puede tener un número de etapas que utilizan flujos a contracorriente, flujos a contracorriente cruzada, flujos de corriente cruzada, mezcladores-decantadores o dispositivos centrífugos de puesta en contacto, u otros dispositivos empleados comúnmente para la extracción líquido-líquido. El sistema de extracción 140 puede ser sólo de una etapa, pero es preferible usar múltiples etapas para un funcionamiento eficiente que dé una buena producción. Una relación típica de caldo (es decir, caldo de fermentación filtrado y opcionalmente concentrado) con un 40 % de residuos secos con respecto al disolvente de extracción empleado en la extracción es aproximadamente 1:10.

[0021] La segunda fase 141 que comprende agua comprenderá la mayoría de los azúcares, sales y al menos parte del glicerol y otras impurezas que estaban presentes en el caldo filtrado 130. Los azúcares, la sal y el glicerol (es decir, los residuos del refino) se pueden desechar 141 o purificar en mayor medida si se desea.

5 **[0022]** La primera fase 142 que comprende el disolvente de extracción comprende 1,3-propanodiol, extraído del caldo de fermentación 130. Esto se puede purificar en mayor medida en un extractor de purificación 150 mediante un lavado con una cantidad limitada de solución acuosa o agua 151. Opcionalmente, la solución acuosa 151 puede comprender una base diluida, como la sosa cáustica, para eliminar parte de color y ácidos orgánicos de la primera fase 142. La cantidad de agua o base diluida (es decir, de disolución acuosa) empleada en esta etapa está típicamente en una relación con respecto a la primera fase de 1:15, pero es siempre menor que la cantidad utilizada 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 restantes de la primera fase, dando lugar a un alto grado de purificación. Las impurezas contendrán algo de 1,3-propanodiol, pero éste se puede recuperar cuando los líquidos de lavado 152 se reciclan en la etapa de extracción 140.

[0023] El extractor de purificación 150 es una unidad de extracción líquido-líquido y se puede tratar, por ejemplo, de mezcladores-decantadores o dispositivos centrífugos de puesta en contacto. El número puede comprender desde una a múltiples unidades, dependiendo de la efectividad de purificación requerida.

20 **[0024]** El 1,3-propanodiol purificado en el disolvente de extracción (como el TBP), 153, se denomina la primera fase purificada y comprende disolvente de extracción. La siguiente etapa consiste en enviar la primera fase purificada 153 a una unidad de separación por extracción 160. Esta unidad aplica agua 161 en cantidad suficiente para transferir el 1,3-propanodiol desde la primera fase purificada 153 a la fase acuosa 163. La unidad de separación por extracción 160 es preferiblemente una unidad de puesta en contacto líquido-líquido, y puede ser un mezclador-decantador, un extractor de columna o un dispositivo centrífugo de puesta en contacto, por ejemplo. Puede haber una o múltiples etapas dependiendo de la efectividad de separación por extracción requerida. La relación de agua 161 con respecto a la primera fase purificada 153 es preferiblemente 1:4. El 1,3-propanodiol se transfiere a la fase acuosa pesada 163. La corriente que comprende disolvente de extracción (p. ej.: TBP) 162 procedente de la unidad de separación por extracción 160, se puede reciclar a la unidad de extracción 140. Opcionalmente, el agua se puede eliminar de esta corriente de disolvente de extracción 162 mediante destilación 172 y desechar el agua 173. Un 6 % aproximadamente de agua se puede disolver en TBP (es decir, en el disolvente de extracción) a ciertas temperaturas utilizadas, y la eliminación de este agua 173 para conseguir disolvente de extracción deshidratado puede mejorar la efectividad de extracción en el extractor 140.

35 **[0025]** El TBP que se puede utilizar 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 purificado mediante tratamiento con un disolvente hidrófobo 164, como el hexano, en una unidad de separación por extracción líquido-líquido 165. La corriente de disolvente hidrófobo 164 (p. ej.: hexano) separará el disolvente de extracción del agua, dejando el 1,3-propanodiol en el agua prácticamente sin disolvente de extracción disuelto o arrastrado. Esta unidad de separación por extracción 165 puede ser un mezclador-decantador o un dispositivo centrífugo de puesta en contacto, y puede haber una o múltiples etapas, dependiendo de la efectividad requerida. La relación típica de corriente de producto acuoso con respecto a corriente de disolvente hidrófobo (p. ej.: hexano) es 50:1.

45 **[0026]** La corriente de disolventes mezclados 166 contiene una mezcla de disolvente hidrófobo (p. ej.: hexano) y disolvente de extracción (p. ej.: TBP), y estos se pueden separar por destilación en un evaporador 170. El disolvente hidrófobo 167 separado mediante dicha 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 **[0027]** 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. Opcionalmente, como una purificación adicional, se puede utilizar un tratamiento de intercambio de iones 180 que emplea, por ejemplo, una columna de lecho mixto con una mezcla de resinas con cationes de acidez elevada y aniones de base fuerte, tanto antes como después de la etapa de evaporación 190, para eliminar color y algunos ácidos orgánicos como el ácido levulínico. Preferentemente, la pureza del 1,3-propanodiol 193 puede estar por encima del 99 % en peso, y es posible obtener una alta producción de 1,3-propanodiol utilizando este proceso.

55 **[0028]** La recuperación de 1,3-propanodiol 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 utilizar para separar unas pocas impurezas específicas junto con PDO de un caldo de fermentación complejo que comprende PDO e impurezas. Ciertos contaminantes, que pueden estar presentes en un caldo de fermentación que comprende PDO, son sustancias químicas de la misma clase química que el PDO (es decir, compuestos hidroxilados de bajo peso molecular). Los contaminantes que están en la misma clase que el PDO, con un logP (coeficiente de

reparto) en el intervalo de -2,1 a 1, son, por ejemplo, glicerol, butanotriol o glucosa. (Véanse ejemplos en la tabla que aparece a continuación).

glicerol	-2,08
1,4 butanodiol	-1,384
1,2 PDO	-1,003
etanol	-0,24

5 Los compuestos en la clase de 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 pueden requerir una alta aportación de energía (p. ej.: en la destilación) para separar el agua de dichos compuestos, dado que dichos 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
10 puedan recuperar en un disolvente inmiscible en agua, como en la presente invención. Es aún más sorprendente que el PDO se pueda extraer de forma selectiva a compuestos de la misma clase. De este modo, la extracción selectiva de PDO desde un caldo de fermentación a disolventes insolubles en agua (p. ej.: aceite de ricino) o de baja miscibilidad (p. ej.: TBP y hexanol, entre otros), como en la presente invención, fue inesperada.

15 **[0029]** Los siguientes ejemplos se incluyen para mostrar realizaciones preferidas de la invención. Los expertos en la materia deberían entender que las técnicas dadas a conocer en los ejemplos que siguen representan técnicas que el inventor ha descubierto que funcionan bien en la práctica de la invención y, de este modo, puede considerarse que constituyen modos preferidos para su práctica. No obstante, teniendo en cuenta la presente descripción, los expertos en la materia deberían entender que se pueden realizar muchos cambios en las realizaciones específicas que se dan a conocer y obtener, aun así, el mismo resultado o un resultado similar sin
20 apartarse del espíritu y alcance de la invención.

EJEMPLO 1. Extracciones de una única etapa y separaciones por extracción de 1,3-propanodiol

Ejemplo 1a. Extracción con fosfato de tributilo

25 **[0030]** Se mezclaron minuciosamente 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 contenía un 6 % de agua) a 20°C. La mezcla se separó mediante centrifugación en dos fases [37 ml de una Fase ligera 1 (es decir, 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 se dejó que se separara 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).

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

[0031] 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).

Ejemplo 1c. Separación por extracción con hexano

35 **[0032]** 2 ml de la Fase ligera 3 purificada se separaron por extracción con n-hexano (6 ml) mezclando y separando las fases para dar una Fase ligera 4 que comprendía hexano (5,8 ml) y una Fase Pesada 4 que comprendía agua (0,2 ml). La tabla 1 muestra las composiciones de las corrientes que se encuentran en este ejemplo.

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	92,6
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
Separación por extracción con hexano					
Ligera 4	0,26	0,00	0,00	0,00	
Pesada 4	8,5	0,26	0,15	0,00	96,3
PDO es 1,3-Propanodiol BTO es Butanotriol					

[0033] El caldo de fermentación que alimentó las extracciones era de color marrón. La primera extracción dio una Fase ligera 1 de color amarillo claro y una Fase pesada 1 de color marrón. En la etapa de purificación se eliminó más color de la Fase ligera 1 como mostró el color amarillo más oscuro de la Fase pesada 2.

5 **EJEMPLO 2.** Extracciones de PDO en corriente cruzada

Ejemplo 2a. Extracción con fosfato de tributilo anhidro

[0034] En un esquema de extracción en corriente cruzada de dos etapas se mezclaron minuciosamente 5,0 gr. de una solución acuosa con 44 % de residuos secos compuestos (% peso/peso de residuos secos) por 91,9 % de PDO, 6,9 % de glicerol y 1,2 % de glucosa, a temperatura ambiente, con 24,9 gr. de fosfato de tributilo anhidro (TBP). Después de decantar y centrifugar se obtuvieron dos fases claras (27,9 gr. de una primera fase ligera que comprendía TBP y 2,0 gr. de una fase pesada intermedia que comprendía agua). La fase pesada se volvió a mezclar con 14 gr. de TBP anhidro y se separó dando 15,4 gr. de una segunda fase ligera que comprendía TBP y 0,6 gr. de una fase pesada final que comprendía agua. El 98 % del PDO original se encontró en las fases ligeras combinadas con una pureza del 93,6 %, junto con un 83 % del glicerol original y un 37 % de la glucosa original.

Tabla 2

	Pesos de los componentes			Composición de la fase en % peso/peso			% de residuos secos
	PDO	Glic	Gluc	PDO	Glic	Gluc	
Solución acuosa	2,009	0,150	0,027	91,9 %	6,9 %	1,2 %	43,7 %
Ligera 1	1,594	0,073	0,004	95,4 %	4,4 %	0,2 %	6,0 %
Ligera 2	0,376	0,052	0,006	86,7 %	11,9 %	1,4 %	2,8 %
Pesada 2	0,040	0,025	0,017	48,5 %	30,8 %	20,8 %	13,9 %
Total ligeras	1,970	0,125	0,010	93,6 %	5,9 %	0,5 %	

Ejemplo 3b. Extracción con hexanol a 90°C

[0035] En un esquema de extracción en corriente cruzada de dos etapas se mezclaron minuciosamente 6,0 gr. de una solución acuosa con 29,1 % de residuos secos compuestos (% peso/peso de residuos secos) por 90,7 % de PDO, 7,3 % de glicerol y 2,0 % de glucosa, a una temperatura de 90°C, con 18,1 gr. de 1-hexanol. Después de decantar y centrifugar se obtuvieron dos fases claras (22,1 gr. de una primera fase ligera que comprendía 1-hexanol y 2,0 gr. de una fase pesada intermedia que comprendía agua). La fase pesada se volvió a mezclar con 9,96 gr. de hexanol y se separó dando 11,3 gr. de una segunda fase ligera que comprendía hexanol y 0,7 gr. de una fase pesada final que comprendía agua. El 97 % del PDO original se encontró en las fases ligeras combinadas, junto con un 75 % del glicerol original y un 21 % de la glucosa original. La pureza de las fases ligeras combinadas fue del 93,7 % (aumentada a partir de una pureza de la solución acuosa del 90,7 %).

Tabla 3

	Pesos de los componentes			Composición de la fase en % peso/peso			% de residuos secos
	PDO	Glic	Gluc	PDO	Glic	Gluc	
Solución acuosa	1,584	0,127	0,035	90,7 %	7,3 %	2,0 %	29,1 %
Ligera 1	1,261	0,058	0,003	95,4 %	4,4 %	0,2 %	6,0 %
Ligera 2	0,275	0,038	0,004	86,7 %	11,9 %	1,4 %	2,8 %
Pesada 2	0,048	0,031	0,027	44,8 %	29,4 %	25,7 %	15,2 %
Total ligeras	1,536	0,096	0,008	93,7 %	5,8 %	0,5 %	

EJEMPLO 3. Extracción de PDO a contracorriente**Ejemplo 3a.** Extracción en Robatel con caldo, incorporando una etapa de purificación

5 **[0036]** Se utilizó una versión de laboratorio de una Robatel (una secuencia automatizada de mezcladores-decantadores) que tenía 8 etapas de mezcla-decantación operando a contracorriente en la etapa de extracción y de forma similar 8 etapas en la etapa de purificación. La figura 7 es un esquema representativo del proceso general empleado. Se añade un caldo de fermentación 64 a una solución acuosa combinada 66. La solución acuosa combinada 66 se mezcla con disolvente de extracción 72 en un extractor primario (p. ej.: un
10 mezclador decantador Robatel) 68. Se elimina la segunda fase 70 (es decir, residuos del refinado) que comprende agua e impurezas (es decir, azúcares del caldo de fermentación). La primera fase 62 que comprende 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 eliminada puede ser acuosa, ya sea agua o agua con sustancias químicas de lavado añadidas, por ejemplo una base como hidróxido de sodio. El extractor de purificación 58
15 comprende 8 etapas según se ha explicado anteriormente. 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 solución acuosa combinada 66 y se envía de vuelta a la unidad de extracción principal 68
20 para recuperar cualquier resto de 1,3-propanodiol en el lavado acuoso 60, y evitar la pérdida de producción de 1,3-propanodiol.

[0037] La extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Cada etapa tenía un volumen de decantador de 140 ml. La solución acuosa era un caldo de fermentación 64 con un 33 % aproximadamente de residuos secos que contenía un 30,17 % en peso/volumen de PDO, 1,6 % de glicerol, 0,7 % de 1,2,4 butanotriol (BTO) y 0,1 %
25 de glucosa, así como sales de sodio, potasio, calcio y magnesio. La cantidad total de cationes era 4126 ppm. El caldo 64 se añadió para alimentar el sistema a 0,85 ml/minuto y allí se mezcló con 0,70 ml/minuto una corriente de salida acuosa de purificación 60 para dar la solución acuosa combinada 66 a 1,55 ml/minuto a la etapa de extracción 68. En la etapa de extracción 68, la solución acuosa 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 producciones de la etapa de extracción fueron una segunda fase de residuos del refinado 70 a 1,1 ml/minuto y una primera fase de extracción 62 (fase de disolvente) a 14,45 ml/minuto. La primera fase 62 se puso en contacto con 0,6 ml/minuto
30 de agua 54 en la etapa de purificación 58, dando lugar a una corriente de salida acuosa de purificación 60 (que se envió de nuevo 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 aparecen a continuación. La producción de PDO (en el extracto purificado) fue del 95 % y la pureza se había aumentado del 92,8 % al 97,2 %. La entrada de cationes fue de 3200 microgramos/minuto, con el extracto purificado representando 255 microgramos/minuto.

Tabla 4

	Análisis de % peso/volumen					Flujo de masa gr./min			
	Flujo	PDO	Glic	BTO	Gluc	PDO	Glic	BTO	Gluc
Caldo	0,85	31,72	1,63	0,71	0,11	0,270	0,014	0,006	0,001
Corriente de salida purificada	0,7	15,58	1,47	0,52	0,05	0,109	0,010	0,004	0,000
Solución acuosa combinada	1,55	26,87	1,54	0,63	1,55	0,416	0,024	0,010	0,001
Residuos del 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

	% en base de materia seca				
	Flujo	PDO	Glic	BTO	Gluc
Caldo	0.85	92.8 %	4.8 %	2.1 %	0.3 %
Corriente de salida purificada	0.7	88.4 %	8.3 %	2.9 %	0.3 %
Solución acuosa combinada	1.55	92.2 %	5.3 %	2.2 %	0.3 %
Residuos del 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 4. Selección de disolventes

Ejemplo 4a. Mezcla de PDO con disolventes individuales

[0038] Se calentaron a 30°C 10 gr. de una solución acuosa que contenía 46 % en peso/volumen de PDO, 3,5 % de glicerol y 2,9 % de glucosa y se añadió el disolvente necesario en cantidades muy pequeñas hasta que justamente empezó a desarrollarse una turbidez. Se añadió más disolvente (1 gr. aproximadamente) y se mezcló minuciosamente. La mezcla se dejó decantar durante 10 minutos y a continuación se centrifugó para lograr una separación de fases completa. Se analizaron las dos fases (de disolvente y acuosa). La tabla que aparece 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 extracción de PDO en comparación con el 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	Sólo una fase líquida formada			
1-Pentanol	0,609	0,417	0,256	1,46
4-Metilpentan-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 4b. Caldo con mezclas de disolventes

[0039] Se extrajeron 5ml de un caldo de fermentación con 33,9 % de residuo seco, que contenía 31,3 % en peso/volumen de PDO, 1,66 % de glicerol, 0,74 % de 1,2,4-butanotriol y 0,13 % de glucosa, a temperatura ambiente, con (generalmente) 30 ml de una serie de mezclas de disolventes. Se obtuvieron dos fases que se separaron y se analizaron.

Tabla 8

Disolvente	Volúmenes				Coeficientes de distribución				Select PDO/ Glic	Pureza PDO
	Solución acuosa	Disolvente	Fase ligera	Fase pesada	PDO	Glic	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	0,34	0,06		0,00	5,3	
50 / 50	5	30	32	3	0,08	0,00	0,47	0,000	Alta	97,7
Glic - Glicerol. BTO - Butanotriol Select - Selectividad										

[0040] Como se puede observar, la tabla anterior 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 extracción de PDO en comparación con el 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 más alta que el 92,5 % en la solución acuosa. Las selectividades de los disolventes mezclados (PDO/glicerol) a menudo son más altas que las de los disolventes individuales mostrados anteriormente en el texto, y la exclusión de glucosa mediante dichas mezclas de disolventes es generalmente muy buena.

EJEMPLO 5. Eliminación de color y ácidos orgánicos con álcali

[0041] Se mezclaron porciones sucesivas de 15 ml de un "Extracto purificado" (solución de TBP), obtenidas de una extracción a contracorriente y purificación de un caldo de fermentación en una Robatel, con cantidades crecientes de hidróxido de sodio en 1 ml de agua. Se separaron las fases pesadas. El color de las fases (acuosas) pesadas se hizo más intenso a medida que se añadía más álcali y el de la fase ligera se hizo 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 aparece a continuación. También se midieron los niveles de ácido orgánico en la respectiva secuencia de fases ligeras, mostrando la eliminación de ácidos orgánicos, como puede observarse en la tabla 10.

Tabla 9

mg de NaOH añadidos	Fase ligera		Fase pesada	
	pH	Color	pH	Color
0	3,5	0,124	3,85	0,004
225	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 en peso/volumen)					
	pH	Láctico	Levul	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	6,4	41,8	1,4	0,9
10	7	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

"Levul" = Ácido levulínico

5 **EJEMPLO 6.** Lecho mixto para la eliminación de contaminantes

[0042] Se pasó una corriente acuosa de PDO purificada, como se menciona en el Ejemplo 3 después del lavado con hexano, a 60 ml de un lecho de resinas mezcladas y se recogió en fracciones de volumen de lecho (del inglés "*Bed Volume*" (BV)) de 0,5. La composición del lecho mixto fue resina Purolite C160 de cationes de acidez elevada y resina Purolite A510 de aniones de base fuerte mezcladas en una relación de volúmenes de lecho de 1:2. El lecho eliminó de manera efectiva la mayoría de ácidos orgánicos, tal y como se muestra en la tabla que aparece a continuación. El ácido levulínico fue de interés en la muestra purificada original puesto que se consideró que contribuía al color. Como puede observarse en los resultados, el lecho mixto eliminó de manera efectiva la mayoría de los restos de ácidos y la disolución permaneció incolora incluso después de la concentración. El color de la solución acuosa y del concentrado se midió como la absorción a 420 nanómetros. El color de solución acuosa fue 0,106 y el color del concentrado fue cero.

Tabla 11

Fracción	% en peso/volumen				ppm en peso/volumen				
	PDO	Glicerol	BTO	Glucosa	Láctico	Levul	Acético	Glicólico	Succí -nico
Solución acuosa	21,98	0,208	0,2413	0,045	474	37,9	42,2	35,6	244
0,5BV	11,63	0,130	0,11359	0	0	1,4	7,4	0	0
1,0BV	18,79	0,172	0,13388	0	0	1,2	8,1	1,1	0
1,5BV	21,06	0,211	0,17256	0	0	1,2	8,4	0,7	0
2,0BV	21,57	0,211	0,15508	0	0	1,1	10,9	1,1	0
2,5BV	21,46	0,211	0,15732	0	0	1,2	10,2	0,9	0
3,0BV	21,47	0,212	0,15771	0	0	1,1	16	1,1	0
3,5BV	21,58	0,216	0,16117	0	0	1,8	18,2	1,2	0
4,0BV	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; Levul = Ácido levulínico

EJEMPLO 7. Extracción secuencial con hexano

- 5 [0043] Se pusieron en contacto 8 ml de una fase ligera preparada mediante la extracción de un caldo de fermentación con TBP (que contenía 1,91 % en peso/volumen de PDO, 0,039 % de glicerol, 0,085 % de 1,2,4-butanoltriol y glucosa no detectable) con porciones sucesivas de n-hexano, mezclándolos, y después se separaron las fases ligeras y pesadas. Después de cada contacto se eliminaron las fases pesadas (todas ellas de 0,15 ml aproximadamente) antes de proceder al siguiente contacto. Los análisis de la fase ligera inicial y las sucesivas fases pesadas se muestran en la tabla que aparece a continuación. Las primeras fases acuosas fueron menos puras (en términos de PDO) que la solución acuosa y representaron el 46 % del PDO en la disolución de TBP original. Las fases acuosas de la 4ª y la 5ª extracción fueron más puras en términos de PDO que la solución acuosa.
- 10

Tabla 12

Hexano añadido	Hexano total	PDO	Glic	BTO	Gluc	Pureza del PDO	PDO*total
Solución acuosa		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 acumulativo extraído en fases acuosas

15 **EJEMPLO 8**

[0044] Se añadieron 5 gr. de caldo de fermentación con un 55 % de residuos secos de PDO a 30 gr. de fosfato de tributilo (TBP) que contenía porcentajes variables de queroseno, desde 0 % a 50 %. Las mezclas se mezclaron cuidadosamente para no crear micro burbujas y se anotó el tiempo empleado para la separación de fases.

- 20 [0045] La tabla 13 muestra que el aumento en el porcentaje de queroseno en el disolvente de extracción de TBP acelera la separación de fases entre las fases acuosa y de disolvente. Cuando el disolvente de extracción es 100% TBP, el tiempo para la separación completa es de 5 minutos, con un 80 % de TBP y un 20 % de queroseno se ha reducido a 3 minutos (una reducción del 40 %), con un 50 % de TBP y un 50 % de queroseno el tiempo se ha reducido a 1,5 minutos (una reducción del 70 %).

Tabla 13

Velocidades de sedimentación en función de tiempo a 20°C para mezclas de caldo de fermentación (con un 55 % de residuos secos de PDO) y de TBP/queroseno con una relación de 6 (disolvente) : 1(caldo)		
TBP 100 %	Tiempo 1 minuto Capas superior e inferior separadas Capa superior con turbidez muy fina aprox. 2 %	Tiempo 5 minutos Capa inferior transparente y marca 5ml en un tubo graduado Capa superior completamente transparente y sin burbujas visibles
TBP 80 % queroseno 20 %	Tiempo 1 minuto Capas superior e inferior separadas Capa superior con turbidez muy fina aprox. 1 %	Tiempo 3 minutos Capa inferior transparente y marca 5ml en un tubo graduado Capa superior completamente transparente y sin burbujas visibles
TBP 50 % queroseno 50 %	Tiempo 1 minuto Capas superior e inferior separadas Capa superior con turbidez muy fina aprox. 1 %	Tiempo 1,5 minutos Capa inferior transparente y marca 5ml en un tubo graduado Capa superior completamente transparente y sin burbujas visibles

5 **[0046]** Todos los métodos dados a conocer y reivindicados en el presente documento se pueden realizar y llevar a cabo sin experimentación excesiva teniendo en cuenta la presente exposición. Si bien los métodos de la presente invención se han descrito en términos de realizaciones preferidas, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar variaciones en los métodos y en las etapas o en las secuencias de las etapas de los métodos descritos en el presente documento. Más específicamente, resultará evidente que ciertos agentes que estén relacionados químicamente se pueden sustituir por los agentes descritos en el presente documento, obteniendo los mismos resultados o resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de 1,3-propanodiol a partir de un caldo de fermentación que comprende 1,3-propanodiol y que comprende las etapas consistentes en:

5 poner en contacto un caldo de fermentación que comprende 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, donde la primera fase comprende una mayoría del disolvente de extracción y al menos parte del 1,3-propanodiol que estaba presente en el caldo de fermentación, y la relación de peso en la primera fase de 1,3-propanodiol con respecto a cualquier contaminante presente es mayor que la relación de peso de 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación entre en contacto con el disolvente de extracción, y

10 donde la segunda fase comprende una mayoría del agua y al menos parte del contaminante del caldo de fermentación; y recuperar 1,3-propanodiol eliminando la primera fase de la segunda fase;

15 donde la primera fase eliminada comprende además al menos un poco de agua, y donde el proceso comprende además la etapa consistente en poner en contacto la primera fase eliminada con al menos un disolvente hidrófobo para formar una segunda mezcla, separar la segunda mezcla en una tercera fase y una cuarta fase, donde la tercera fase comprende a la vez la mayoría del disolvente de extracción y del disolvente hidrófobo de la segunda mezcla,

20 donde la cuarta fase comprende 1,3-propanodiol y la mayoría del agua de la primera fase, y donde la relación de peso en la cuarta fase de 1,3-propanodiol con respecto a cualquier contaminante presente es mayor que la relación de peso de 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en el caldo de fermentación antes de que el caldo de fermentación entre en contacto con el disolvente de extracción.

25

2. Proceso de la reivindicación 1, que comprende además la etapa consistente en recuperar 1,3-propanodiol eliminando la cuarta fase de la tercera fase.

3. Proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación de peso de la primera fase eliminada con respecto al disolvente hidrófobo se sitúa aproximadamente entre 4:1 y 1:4.

30 4. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 3, donde el disolvente hidrófobo se selecciona de entre disolventes con logP (coeficiente de reparto) en el rango comprendido aproximadamente entre 3,5 y 10.

5. Proceso de la reivindicación 4, donde el disolvente es un alcano que consta de 6 a 12 átomos de carbono.

6. Proceso de cualquier reivindicación anterior, donde el al menos un disolvente de extracción se selecciona del grupo consistente en alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos, éteres o aceites vegetales.

35 7. Proceso de cualquier reivindicación anterior, donde el contaminante es un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácidos orgánicos, sales orgánicas, sales inorgánicas, carbohidratos, alcoholes, proteínas, aminoácidos y compuestos hidroxilados de bajo peso molecular, y mezclas de los mismos.

8. Proceso de la reivindicación 7, donde el compuesto hidroxilado de bajo peso molecular se selecciona del grupo consistente en glicerol, glucosa y butanotriol.

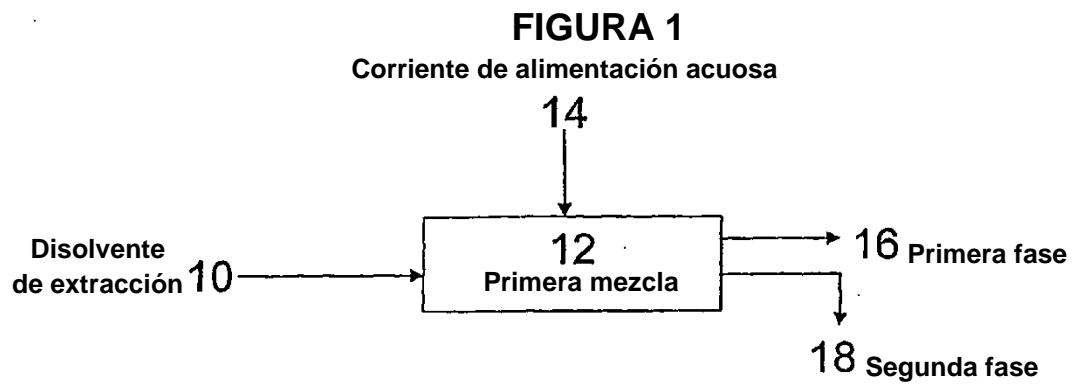


FIGURA 2

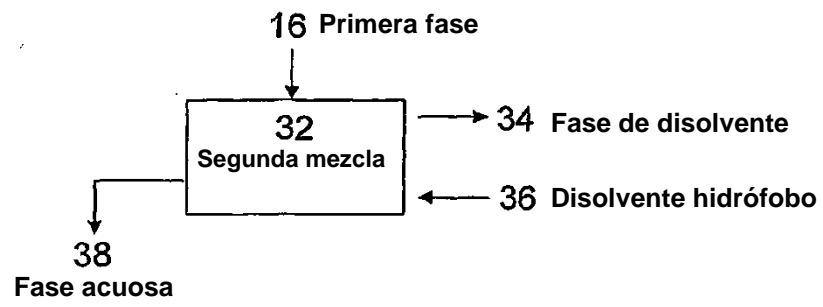


Figura 3

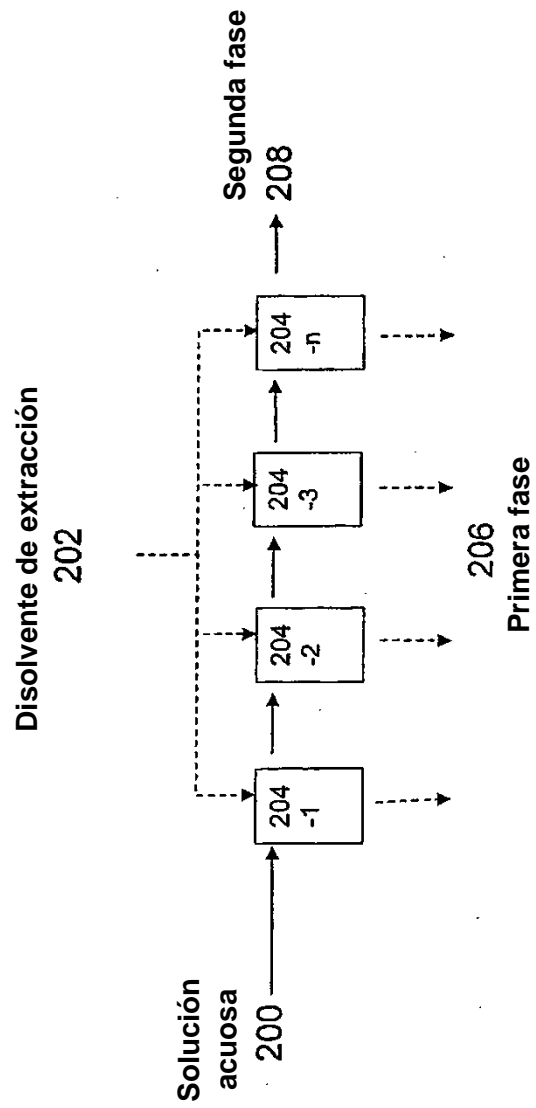


Figura 4

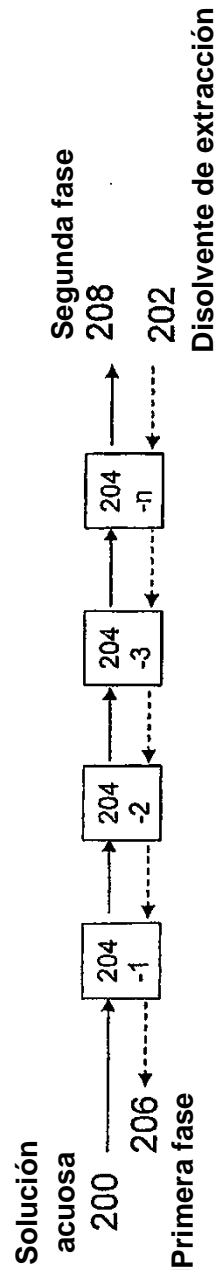


Figura 5

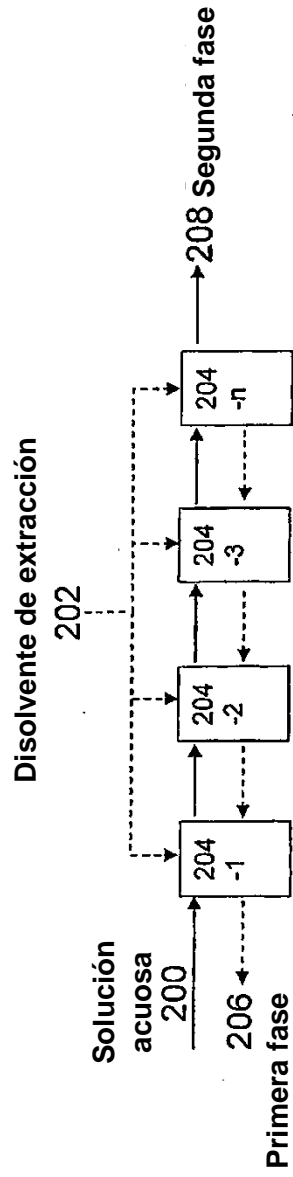


FIGURA 6

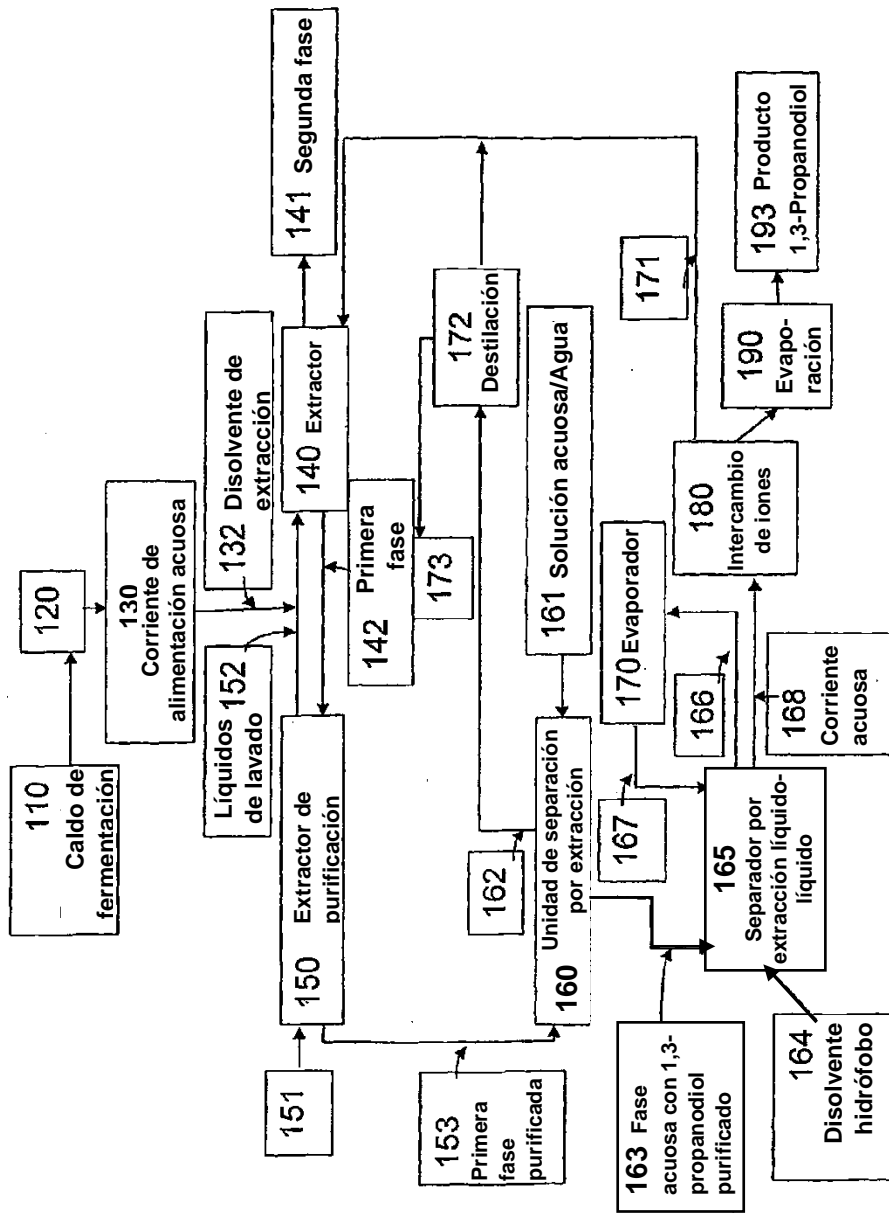


FIGURA 7

