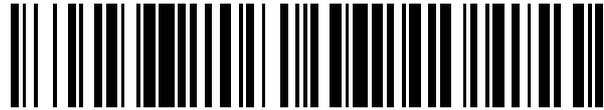


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 433**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 53/122 (2006.01)
C07C 55/10 (2006.01)
C07C 57/13 (2006.01)
C07C 57/15 (2006.01)
C07C 59/01 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2013 E 13703896 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2804846**

54 Título: **Extracción de ácidos carboxílicos de un flujo acuoso diluido**

30 Prioridad:

18.01.2012 EP 12151590

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

17.06.2016

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

**DE HAAN, ANDRÉ BANIER;
KRZYZANIAK, AGNIESZKA y
SCHUUR, BOELO**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 574 433 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

Extracción de ácidos carboxílicos de un flujo acuoso diluido.

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención proporciona un proceso para eliminar ácidos carboxílicos de un flujo acuoso diluido.

10 [0002] Hay un interés creciente en la producción a gran escala de productos químicos de fermentación, y en particular en la producción de ácidos carboxílicos, tales como ácido láctico y ácido succínico.

Tales ácidos se pueden producir por la fermentación de biomasa adecuada.

En la fermentación de biomasa, el pH del ambiente acuoso donde la fermentación tiene lugar es una variable crítica que tiene que ser mantenida entre niveles predefinidos.

15 Las bacterias usadas en el proceso de fermentación no sobrevivirán una concentración de ácido carboxílico libre que está por encima de 1 % en peso.

Antecedentes de la invención

20 [0003] En una publicación de Krizaniak et al, Extractant screening for liquid-liquid extraction in environmentally benign production routes, Chemical Engineering Transactions, volumen 24, 2011, p. 709-714 se describe un proceso de extracción para eliminar ácido láctico de una solución acuosa.

La concentración de ácido láctico en los ejemplos descritos en la publicación era 0.13 M, que corresponde a 1.2 % en peso.

25 Los extractantes usados eran trioctilamina (TOA), N,N,N,N'-tetrametil-1,8-naftalenediamina, N,N-dietil-m-toluamida, LIX 7950 (LIX 7950 es N,N'-bis(ciclohexil)-N"-isotridecilguanidina proporcionado por Cognis) y tetradodecil-bis-N-óxido.

Según la publicación, el cribado de extractantes resultó como conclusión que la trioctilamina es el extractante más adecuado para eliminar ácido láctico de una solución acuosa, donde el ácido láctico está presente en una concentración de 1.2 % en peso.

30 [0004] Bacterias en la biomasa usadas en el proceso de fermentación son negativamente afectadas por un pH decreciente, que es proporcional a una concentración creciente de ácido carboxílico libre en la solución acuosa.

Por lo tanto hay una necesidad de eliminar el ácido carboxílico incluso en concentraciones bajas, por debajo de 1 % en peso y adecuadamente en concentraciones por debajo de 0.5 % en peso.

35 Resumen de la invención

[0005] La presente invención proporciona un proceso para eliminar ácido carboxílico libre seleccionado de ácido láctico y ácido succínico de una solución acuosa que comprende una fracción de masa inferior a 1 % en peso del ácido carboxílico libre.

[0006] Con este fin el proceso de eliminar ácido carboxílico libre seleccionado de ácido láctico y ácido succínico de una solución acuosa que comprende una fracción de masa inferior a 1 % en peso del ácido carboxílico libre según la presente invención comprende los pasos de:

45 (a) contactar la solución acuosa con un disolvente empobrecido que comprende un extractante de poliamina para obtener un extracto enriquecido con ácido carboxílico libre y un refinado con un contenido de ácido carboxílico libre reducido; y

50 (b) separar el refinado del extracto, donde el extractante de poliamina es un compuesto que contiene al menos dos átomos de nitrógeno, y al menos un enlace doble entre un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono.

[0007] Ácidos carboxílicos que se pueden eliminar con el proceso según la presente invención son ácido láctico y ácido succínico.

55 [0008] Adecuadamente, el extractante de poliamina es una guanidina, R5N:C(NR1R2)(NR3R4); una aminopiridina dialquilo (DAAP); un triazabicyclodeceno alquilo (TBD alquilo) o mezclas de ellos.

[0009] En la guanidina, R5N:C(NR1R2) (NR3R4), los grupos R1 a través de R5 son adecuadamente seleccionados del grupo H y un grupo alifático que tiene de 2 a 25 átomos de carbono, como se describe en la descripción de la patente de EE.UU. nº 4 992 200,

[0010] DAAP es una aminopiridina dialquilo donde los grupos alquilo son adecuadamente grupos alifáticos que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono.

65 [0011] Adecuadamente, el grupo alquilo del triazabicyclodeceno alquilo comprende un grupo alifático que tiene entre

10 y 20 átomos de carbono y dos grupos alquilo secundarios de entre 5 y 10 al final del grupo alquilo.

[0012] El contenido de ácido carboxílico libre en el refinado es tal que el refinado se puede retornar a la biomasa de fermentación como un flujo acuoso purificado.

5 [0013] Sorprendentemente se descubrió que la trioctilamina (TOA) no funcionaba tan bien cuando se eliminaban los ácidos carboxílicos de un flujo acuoso donde éstos están presentes en concentraciones bajas, y que LIX 7950 funcionaba mejor de lo que se podía esperar.

10 [0014] Para completar se hace referencia a los artículos L.A. Tung et al: "Sorption and extraction of lactic and succinic acids at pH > pKa1", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 33, nº 12, 01-12-1994, páginas 3217-3223 y K.L. Wasewar et al: "Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: a review", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 43, nº 19, 15-09-2004, páginas 5969-5982.

15 Estas publicaciones no son pertinentes a la actual invención, porque ellas revelan la eliminación de ácidos carboxílicos de soluciones acuosas usando aminas alifáticas de un tipo que difiere de las poliaminas como se usa en el proceso según la presente invención.

Además, la publicación de solicitud de patente internacional nº 93/16 173 se refiere a decolorar y desodorizar un caldo de fermentación usando extractantes tales como guanidinas.

20 Esta publicación no es pertinente a la actual invención porque se refiere a decolorar y desodorizar un caldo de fermentación a un pH relativamente alto de 6 a 10, y preferiblemente a un pH de aproximadamente 7 a 10.

Descripción detallada de la invención

25 [0015] El proceso para eliminar ácido carboxílico libre (es decir, ácido carboxílico no disociado) seleccionado de ácido láctico y ácido succínico de una solución acuosa que comprende una fracción de masa inferior a 1 % en peso del ácido carboxílico libre, comprende dos pasos.

30 [0016] En el primer paso, la solución acuosa es contactada con un disolvente empobrecido que comprende el extractante de poliamina en un disolvente orgánico para obtener un extracto enriquecido con ácido carboxílico libre y un refinado con un contenido de ácido carboxílico libre reducido.

35 [0017] En el segundo paso el refinado es separado del extracto. El refinado tiene una concentración reducida de ácido carboxílico libre y se pueden retornar al proceso de fermentación.

[0018] El extracto puede ser tratado adicionalmente para recuperar el ácido carboxílico de éste. Ejemplos del modo en el que el ácido carboxílico se puede recuperar del extracto han sido descritos en la sección 12 ("Back extraction of lactic acid") del artículo de K.L. Wasewar et al, Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: a review, Ind. Eng.

40 Chem. Res., 2004, 53,5969-5982. El extracto del que el ácido ha sido eliminado se puede usar como un disolvente en el primer paso del proceso según la invención.

45 [0019] La presente invención será ahora descrita con más detalle con referencia a los ejemplos, donde los ejemplos 1 y 2 se refieren a extraer ácido láctico, y el ejemplo 3 se refiere a extraer ácido succínico.

50 [0020] Los extractantes usados en los ejemplos fueron: trioctilamina (no según la invención obtenida de Sigma Aldrich); DAAP12, una aminopiridina dialquilo donde los grupos alquilo son grupos alifáticos que tienen 12 átomos de carbono (sintetizados a petición); LIX 7950 N,N'-bis(ciclohexil)-N"-isotridecilguanidina proporcionado por Cognis; y un triazabicyclodeceno alquilo (TBD), donde el grupo alquilo comprende un grupo alifático que tiene 15 átomos de carbono y dos grupos alquilo secundarios en forma de un hexilo y de un octilo al final del grupo alquilo (sintetizado a petición).

55 [0021] Ejemplo 1: Extracción de ácido láctico de una alimentación acuosa con un 10 % en peso de la solución extractante.

[0022] En el ejemplo 1 el ácido láctico fue extraído de una alimentación acuosa de ácido láctico (0.12 % en peso en el agua, pH = 2.9) a una temperatura de extracción de 55 °C.

60 El proceso de extracción comprendió contacto durante 17 horas en una incubadora de 0.005 kg de la alimentación acuosa con 0.005 kg de disolvente empobrecido consistente en 10 % en peso del extractante disuelto en 1-octanol, para obtener un extracto enriquecido en ácido láctico y un refinado con un contenido de ácido láctico reducido.

65 [0023] Después se dejaron depositar fases durante 2 horas y una muestra de refinado fue tomada y la concentración de ácido láctico fue determinada con HPLC (bomba Varian Prostar, automuestreador y detector de UV con columna Bio-Rad Aminex HPS-87H y 0.005 M de solución de ácido sulfúrico como fase móvil con una velocidad de flujo de 0.6 ml/min).

La concentración de ácido láctico en el extracto fue calculada de un balance de masa.

Para comparar extractantes diferentes, un coeficiente de distribución (DLA) de ácido láctico fue calculado dividiendo la concentración de ácido láctico (% en peso) en el extracto por la concentración de ácido láctico (% en peso) en el refinado.

5 Los resultados se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1. Eliminación de ácido láctico de una solución acuosa con varios extractantes.

Extractante	Coeficiente de distribución de ácido láctico (DLA)
Trietilamina, no según la invención	5.3
DAAP12	11.7
LIX 7950	17.7
TBD	13.6

10 [0024] Los resultados muestran que a 10 % en peso de concentración de extractante todos los extractantes de poliamina producen coeficientes de distribución de ácido láctico significativamente más altos en comparación con la trietilamina extractante de referencia.

Se puede concluir que los extractantes de poliamina producirán un rendimiento de extracción de ácido láctico significativamente más alto en comparación con la trietilamina extractante de referencia, que fue preferida para eliminar ácidos carboxílicos de un flujo acuoso en concentraciones más altas.

15 [0025] Ejemplo 2: Extracción de ácido láctico de una alimentación acuosa con un 20 % en peso de solución extractante a diferentes temperaturas de extracción.

20 [0026] En el ejemplo 2 el ácido láctico fue extraído de una alimentación acuosa de ácido láctico (0.12 % en peso en el agua, pH = 2.9) a temperaturas de extracción de 25 °C y 55 °C.

El proceso de extracción comprendió contacto durante 17 horas en una incubadora de 0.005 kg de la alimentación acuosa con 0.005 kg de disolvente empobrecido consistente en 20 % en peso de extractante disuelto en 1-octanol, para obtener un extracto enriquecido con ácido láctico y un refinado con un contenido de ácido láctico reducido.

25 [0027] Después se dejaron depositar fases durante 2 horas y una muestra de refinado fue tomada y la concentración de ácido láctico fue determinada con HPLC (bomba Varian Prostar, automuestreador y detector de UV con columna Bio-Rad Aminex HPS-87H y 0.005 M de solución de ácido sulfúrico como fase móvil con una velocidad de flujo de 0.6 ml/min).

La concentración de ácido láctico en el extracto fue calculada de un balance de masa.

30 El coeficiente de distribución (DLA) de ácido láctico fue calculado dividiendo la concentración de ácido láctico (% en peso) en el extracto por la concentración de ácido láctico (% en peso) en el refinado. Los resultados se enumeran en la tabla 2.

35 Tabla 2. Eliminación de ácido láctico de una solución acuosa con varios extractantes a diferentes temperaturas de extracción.

Extractante	Coeficiente de distribución de ácido láctico (DLA)	
	25 °C	50 °C
Temperatura de extracción	25 °C	50 °C
Trietilamina, no según la invención	6.9	3.8
DAAP12	36	16.2
LIX 7950	26	12.9

40 [0028] Los resultados muestran que a 20 % en peso de concentración de extractante los extractantes de poliamina producen coeficientes de distribución de ácido láctico significativamente más altos en comparación con la trietilamina extractante de referencia a ambas temperaturas de extracción.

Se puede concluir que los extractantes de poliamina producirán un rendimiento de extracción de ácido láctico significativamente más alto en comparación con la trietilamina extractante de referencia.

45 [0029] Ejemplo 3: Extracción de ácido succínico de una alimentación acuosa con un 20 % en peso de solución extractante a diferentes temperaturas de extracción.

[0030] En el ejemplo 3 el ácido succínico fue extraído de una alimentación acuosa de ácido succínico (0.15 % en peso en el agua, pH = 3.05) a temperaturas de extracción de 25 °C y 55 °C.

50 El proceso de extracción comprendió contacto durante 17 horas en una incubadora de 0.005 kg de la alimentación acuosa con 0.005 kg de disolvente empobrecido consistente en 20 % en peso de extractante disuelto en 1-octanol, para obtener un extracto enriquecido con ácido succínico y un refinado con un contenido de ácido succínico reducido.

55 [0031] Después se dejaron depositar fases durante 2 horas y una muestra de refinado fue tomada y la concentración de ácido succínico fue determinada con HPLC (bomba Varian Prostar, automuestreador y detector de UV con columna Bio-Rad Aminex HPS-87H y 0.005 M de solución de ácido sulfúrico como fase móvil con una velocidad de

flujo de 0.6 ml/min).

La concentración de ácido succínico en el extracto fue calculad de un balance de masa.

El coeficiente de distribución (DSA) de ácido succínico fue calculado dividiendo la concentración de ácido succínico (% en peso) en el extracto sobre la concentración de ácido succínico (% en peso) en el refinado.

5 Los resultados se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3. Eliminación de ácido succínico de una solución acuosa con varios extractantes a diferentes temperaturas de extracción.

Extractante	Coeficiente de distribución de ácido láctico (DSA)	
	25 °C	50 °C
Temperatura de extracción	25 °C	50 °C
Trioctilamina, no según la invención	11.3	3.9
DAAP12	111	24.3
LIX 7950	44.7	44.1

10 [0032] Los resultados muestran que los extractantes de poliamina producen coeficientes de distribución de ácido succínico significativamente más altos en comparación con la amina trioctilo extractante de referencia a ambas temperaturas de extracción.

Se puede concluir que los extractantes de poliamina producirán un rendimiento de extracción de ácido succínico significativamente más alto en comparación con la amina trioctila extractante de referencia.

15 [0033] El disolvente que comprende un extractante de poliamina adecuadamente comprende además un disolvente orgánico, donde el disolvente orgánico es adecuadamente octanol, 2-octil-1-dodecanol, heptano o una mezcla de ellos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para eliminar ácido carboxílico libre seleccionado de ácido láctico y ácido succínico de una solución acuosa que comprende una fracción de masa inferior a 1 % en peso del ácido carboxílico libre, proceso que comprende los pasos de:
- 10 (a) contactar la solución acuosa con un disolvente empobrecido que comprende un extractante de poliamina en un disolvente orgánico para obtener un extracto enriquecido con ácido carboxílico libre y un refinado con un contenido de ácido carboxílico libre reducido; y
- 10 (b) separar el refinado del extracto, donde el extractante de poliamina es un compuesto que contiene al menos dos átomos de nitrógeno, y al menos un enlace doble entre un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico es ácido láctico.
3. Proceso según la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico es ácido succínico.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 1, 2, ó 3, donde el extractante de poliamina comprende una guanidina, R5N:C(NR1R2) (NR3R4), donde R a través de R5 son seleccionados del grupo H y un grupo alifático teniendo de 2 a 25 átomos de carbono.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1, 2, ó 3, donde el extractante de poliamina comprende una aminopiridina dialquilo, donde los grupos alquilo son grupos alifáticos que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono.
- 25 6. Proceso según la reivindicación 1, 2, ó 3, donde el extractante de poliamina comprende un triazabicyclodeceno alquilo, donde el grupo alquilo comprende un grupo alifático que tiene entre 10 y 20 átomos de carbono y dos grupos alquilo secundarios de entre 5 y 10 al final del grupo alquilo.
- 30 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 1-6, donde el disolvente comprende además un disolvente orgánico.
8. Proceso según la reivindicación 7, donde el disolvente orgánico es octanol, 2-octil-1-dodecanol, heptano o mezclas de ellos.