

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 018**

51 Int. Cl.:

C07C 29/76 (2006.01)

C07B 63/00 (2006.01)

C07C 31/12 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2011 PCT/JP2011/056161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11115151**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2011 E 11756335 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2551254**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de butanol**

30 Prioridad:

17.03.2010 JP 2010060946

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

21.03.2019

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**ITO, MASATERU;
MORITA, IZUMI;
YAMANE, SHINICHI y
YAMADA, KATSUSHIGE**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 705 018 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 de fabricación de butanol

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de butanol separando butanol a partir de una solución que contiene butanol.

10 ANTECEDENTES TÉCNICOS

El butanol es un compuesto que es muy importante a nivel industrial como materia prima de productos químicos y farmacéuticos, y como disolvente y combustible. El butanol se produce generalmente mediante un procedimiento de síntesis química que utiliza propileno como materia prima (procedimiento oxo) pero, en vista de los problemas recientes de disminución en los recursos de petróleo crudo y fuerte aumento en sus precios, y el control de las emisiones de GEI (gases de efecto invernadero), se están considerando tecnologías para la producción de butanol por fermentación microbiana utilizando biomasa, que es un material no fósil, como materia prima, y se han dado a conocer varias tecnologías de este tipo (por ejemplo, el documento de patente 1). Sin embargo, en general, la producción de butanol por fermentación microbiana permite la acumulación de butanol en el caldo de fermentación de hasta solo, aproximadamente, del 1 al 3% en peso, debido a la inhibición del crecimiento del microorganismo por el butanol. Por lo tanto, para obtener butanol puro a partir del caldo de fermentación, es necesario eliminar una gran cantidad de agua contenida en el caldo de fermentación. Como procedimiento común para la eliminación de agua, se emplea el calentamiento al vacío, pero la eliminación de agua es difícil porque el butanol tiene la propiedad de experimentar fácilmente azeotropía con agua.

En el documento de patente 2, como un procedimiento para separar/purificar butanol a partir de una solución que contiene butanol producida por fermentación microbiana, se da a conocer un procedimiento en el que un caldo de fermentación se concentra con una membrana de ósmosis inversa y la fase de butanol del concentrado separado de dos fases resultante se somete a destilación para recuperar el butanol. Sin embargo, los caldos de fermentación contienen generalmente impurezas tales como sales inorgánicas, sacáridos y proteínas derivadas de medios de fermentación; y alcoholes y ácidos orgánicos generados como productos secundarios. Estas impurezas provocan fácilmente el ensuciamiento de la membrana y la presión osmótica puede incrementarse, lo que da como resultado la necesidad de una presión más elevada para lograr la concentración del caldo a un nivel en el que se produzca la separación de dos fases. Además, en los casos en los que se contiene una impureza que tiene actividad superficial, es menos probable que ocurra una separación de dos fases, lo que es problemático. Aún además, dado que impurezas, tales como componentes coloreados están contenidas en la fase de butanol, un butanol de elevada pureza con bajo grado de coloración puede ser difícil de purificar mediante destilación, lo cual es problemático. Dado que el documento de patente 2 no describe ningún ejemplo de utilización de una membrana de ósmosis inversa ni los efectos de las impurezas en los casos de concentración a través de una membrana de ósmosis inversa, no está claro si el procedimiento descrito en el documento de patente 2 se puede aplicar a la producción de butanol.

Además, el documento de patente 3 da a conocer un procedimiento para recuperar un disolvente contenido en una solución acuosa diluida con una membrana de nanofiltración, y se incluye butanol como un ejemplo específico del disolvente. Este procedimiento pretende recuperar un disolvente, tal como el butanol del lado de alimentación de la membrana de nanofiltración, y el mecanismo de recuperación de butanol en este procedimiento sugiere a los expertos en la materia que una membrana de nanofiltración no es permeable al butanol. El documento de patente 3 no da a conocer ningún ejemplo real de filtración de una solución que contenga butanol a través de una membrana de nanofiltración, y no hay ninguna descripción de la separabilidad en dos fases de la solución acuosa de butanol recuperada.

El documento de patente 4 se refiere a membranas y procedimientos para tratar las membranas, en los que aspectos tales como la resistencia al cloro juegan un papel. Se discuten diversos procesos de filtración, tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

El documento de patente 5 se refiere a un proceso para producir y recuperar alcohol ligero, especialmente etanol, utilizando una combinación de etapas que incluyen la fermentación, la separación con membrana, la deflegmación y la deshidratación. Las reacciones de fermentación representativas incluyen la utilización de organismos *Clostridium* para producir acetona-butanol-etanol.

El documento de patente 6 se refiere a una membrana semipermeable compuesta y a su producción.

El documento no de patente 1 da a conocer la separación por membrana de ósmosis inversa de un licor de fermentación que contiene butanol-acetona para eliminar el agua. El proceso comprende hacer pasar el licor de fermentación a través de un cartucho de ultrafiltración de fibras huecas para eliminar los sólidos suspendidos. A esto le sigue un sistema de ósmosis inversa que se utiliza como sistema de extracción continua para la eliminación de butanol.

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

[Documentos de patente]

- 5 [Documento de patente 1] Solicitud de patente PCT traducida al japonés abierta a consulta por el público No. 2009-539407
 [Documento de patente 2] WO2009/086391
 [Documento de patente 3] JP 2006-151821 A
 [Documento de patente 4] US 2007/0039874 A1
 10 [Documento de patente 5] US 2007/0031954A1
 [Documento de patente 6] JP 62-201606 A

[Documentos no de patente]

- 15 [Documento no de patente 1] A. Garcia III y otros, Biotech. And Bioengi., XXVIII, 785-791 (1986)

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

- 20 La presente invención pretende dar a conocer, con el fin de resolver los problemas anteriores, un procedimiento para separar butanol altamente puro a partir de una solución que contiene butanol.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

- 25 Los inventores de la presente invención estudiaron intensamente para resolver los problemas anteriores y, en este proceso, descubrieron inesperadamente que las membranas de nanofiltración son permeables al butanol. Sobre la base de este hecho, los inventores de la presente invención descubrieron que el butanol altamente puro puede recuperarse con eficacia elevada con menos energía de entrada filtrando una solución que contiene butanol a través
 30 de una membrana de nanofiltración y recuperando una solución que contiene butanol del lado del permeado, haciendo pasar seguidamente la solución que contiene butanol obtenida a través de una membrana de ósmosis inversa para aumentar la concentración de butanol, completando de este modo la presente invención.

- 35 Es decir, la presente invención está constituida por los puntos (1) a (9) siguientes.

(1) Un procedimiento para producir butanol, comprendiendo el procedimiento:

- 40 Etapa A, en la que una solución que contiene butanol se filtra a través de una membrana de nanofiltración y una solución que contiene butanol se recupera del lado del permeado;

- 45 Etapa B, en la que la solución que contiene butanol obtenida en la etapa A se hace pasar a través de una membrana de ósmosis inversa y un concentrado que contiene butanol se recupera del lado de la alimentación, en la que la concentración se lleva a cabo de una manera tal que la concentración de butanol en el concentrado no sea menor que el 8% en peso; y se permite que el agua permee en el lado del permeado;

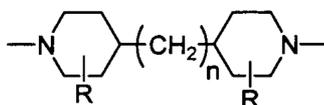
- Etapa C, el concentrado que contiene butanol obtenido en la etapa B, que se ha sometido a una separación de dos fases se separa en una fase de butanol y una fase acuosa; y

- 50 Etapa D, en la que el butanol se recupera de la fase de butanol obtenida en la etapa C.

(2) El procedimiento para producir butanol, según el punto (1), en el que el butanol es n-butanol o isobutanol.

- 55 (3) El procedimiento para producir butanol, según los puntos (1) o (2), en el que una capa funcional de la membrana de nanofiltración comprende una poliamida.

(4) El procedimiento para producir butanol, según cualquiera de los puntos (1) a (3), en el que la poliamida comprende una piperazina reticulada como un componente principal y comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1:



Fórmula química (1)

(en la que R representa -H o -CH₃, y n representa un número entero de 0 a 3).

(5) El procedimiento para producir butanol, según cualquiera de los puntos (1) a (4), en el que, en la etapa B, la temperatura de la solución que contiene butanol durante la concentración está dentro del intervalo de 4 a 60°C.

5 (6) El procedimiento para producir butanol, según cualquiera de los puntos (1) a (5), en el que la fase acuosa en la etapa C se recicla al flujo que se hará pasar a través de la membrana de nanofiltración en la etapa A y/o de la membrana de ósmosis inversa en la etapa B.

10 (7) El procedimiento para producir butanol, según cualquiera de los puntos (1) a (6), en el que la fase de butanol recuperada se purifica por destilación en la etapa D.

15 (8) El procedimiento para producir butanol, según el punto (7), en el que la solución que contiene butanol recuperada del lado del vapor en la purificación por destilación se recicla en el flujo que se hará pasar a través de la membrana de nanofiltración en la etapa A y/o de la membrana de ósmosis inversa en la etapa B.

(9) El procedimiento para producir butanol, según los puntos (7) o (8), en el que la solución que contiene butanol recuperada del lado del líquido en la purificación por destilación se somete posteriormente a purificación por destilación, seguida de recuperación del butanol del lado del vapor.

20 EFECTO DE LA INVENCION

Mediante la presente invención, se puede separar butanol altamente puro con una eficacia elevada a partir de una solución que contiene butanol.

25 DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra una realización preferente de la presente invención.

30 La figura 2 es un diagrama esquemático que muestra una realización preferente del aparato de filtración/concentración por membrana utilizado en la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS SIMBOLOS

- 35 -1-. Depósito de líquido sin tratar que se filtrará a través de la membrana de nanofiltración
- 2-. Módulo de membrana de nanofiltración
- 3-. Módulo de membrana de ósmosis inversa
- 4-. Recipiente de extracción
- 5-. Columna de destilación
- 40 -6-. Flujo de solución acuosa de butanol
- 7-. Flujo de permeado que contiene butanol
- 8-. Líquido no permeado que contiene una gran cantidad de impurezas
- 9-. Flujo de líquido no permeado que contiene butanol concentrado
- 10-. Permeado que sustancialmente no contiene butanol y contiene agua
- 11-. Flujo de la fase acuosa que contiene butanol en la cantidad equivalente a la solubilidad de saturación
- 45 -12-. Fase acuosa
- 13-. Fase de butanol
- 14-. Flujo de la fase de butanol
- 15-. Flujo de butanol a elevada pureza
- 16-. Flujo que contiene butanol y agua
- 50 -17-. Bomba de presión elevada
- 18-. Depósito de líquido sin tratar que se filtrará a través de la membrana de ósmosis inversa
- 19-. Bomba de presión elevada
- 20-. Flujo de líquido que no permeó a través de la membrana de ósmosis inversa

55 MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle.

60 Butanol en la presente invención es un término general para alcoholes monovalentes que tienen 4 átomos de carbono, y entre los ejemplos específicos de butanol se incluyen n-butanol (1-butanol), isobutanol, 2-butanol y 2-metil-2-propanol. El butanol puede comprender un tipo único o una pluralidad de tipos de estos butanoles y, preferentemente, la presente invención se aplica a un procedimiento para producir n-butanol o isobutanol.

65 El procedimiento para producir la solución que contiene butanol utilizada en la presente invención es mediante el cultivo de fermentación de un microorganismo, tal como el cultivo para anaerobios de *Clostridium butylicum*.

Por ejemplo, en los casos en que el butanol es isobutanol, una solución que contiene isobutanol se puede producir preferentemente mediante el procedimiento descrito en el documento US 2009/0226991 B; Appl Microbiol Biotechnol (2010) 85, 651-657; Current Opinion in Biotechnology (2009) 20, 307-315; y, en los casos en que el butanol es n-butanol, se puede producir una solución que contiene n-butanol preferentemente mediante el procedimiento descrito en Acetone-butanol Fermentation (pág. 19) en el Fermentation Handbook (ed. Japan Bioindustry Association).

La presente invención está constituida por: etapa A, en la que una solución que contiene butanol se filtra a través de una membrana de nanofiltración y una solución que contiene butanol se recupera del lado del permeado; etapa B, en la que la solución que contiene butanol obtenida en la etapa A se hace pasar a través de una membrana de ósmosis inversa y un concentrado que contiene butanol se recupera del lado de la alimentación, en el que la concentración se lleva a cabo de manera tal que la concentración de butanol en el concentrado no sea inferior al 8% en peso, mientras se deja que el agua permee en el lado del permeado, etapa C, en la que el concentrado que contiene butanol que ha sufrido una separación de dos fases se separa en una fase de butanol y una fase acuosa; y etapa D, en la que el butanol se recupera de la fase de butanol obtenida en la etapa C. Cada etapa de la presente invención se describirá ahora con más detalle.

(Etapa A)

La membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención también se denomina nanofiltro (membrana de nanofiltración, membrana NF), y en general se define como "membrana que permite la permeación de iones monovalentes, pero bloquea los iones divalentes". Se considera que la membrana tiene huecos finos que tienen tamaños de aproximadamente varios nanómetros, y se utiliza principalmente para bloquear partículas finas, moléculas, iones, sales y similares en el agua.

La expresión "filtración a través de una membrana de nanofiltración" significa que la solución que contiene butanol se filtra a través de una membrana de nanofiltración para eliminar las impurezas, que son sustancias distintas del butanol, principalmente en el lado de la alimentación, mientras que una solución que contiene butanol se recupera del lado del permeado. Por ejemplo, la solución que contiene butanol es un caldo de fermentación producido por el cultivo de fermentación de un microorganismo, el caldo de fermentación se filtra a continuación a través de una membrana de nanofiltración para eliminar, bloquear o separar las impurezas, tales como ácidos inorgánicos, sacáridos, ácidos orgánicos y componentes colorantes que se disuelven o precipitan como sólidos, mientras que una solución que contiene butanol se deja permear como un filtrado. Dado que el líquido no permeado que contiene impurezas también contiene butanol, el líquido no permeado se recicla preferentemente en el líquido sin tratar (líquido de alimentación) para aumentar la recuperación de butanol.

Entre los ejemplos de materiales conocidos de membranas de nanofiltración se incluyen generalmente materiales macromoleculares tales como polímeros de acetato de celulosa, poliamidas, poliésteres, poliimidas y polímeros de vinilo. En la presente invención, se utiliza preferentemente una membrana de nanofiltración que tiene una poliamida en su capa funcional debido a su elevada eficacia de purificación. Otros diversos materiales de membrana pueden estar contenidos también en la membrana, siempre que la capa funcional contenga una poliamida. En términos de la estructura de la membrana, se puede utilizar una membrana asimétrica en la que, como mínimo, un lado de la membrana tiene una capa densa, membrana que tiene microporos que tienen un diámetro que aumenta gradualmente desde la capa densa hacia el interior de la membrana o al otro lado de la membrana, o una membrana compuesta que tiene sobre la capa densa de una membrana asimétrica una capa funcional muy delgada formada por otro material. Entre los ejemplos de la membrana compuesta que puede utilizarse se incluyen la membrana compuesta descrita en el documento JP 62-201606 A, en el que una membrana de nanofiltración que tiene una capa funcional de poliamida se colocó sobre una membrana de soporte producida de un material de membrana de polisulfona.

La membrana de nanofiltración que tiene una capa funcional de poliamida utilizada preferentemente en la presente invención es una membrana compuesta que tiene resistencia elevada a la presión, permeabilidad elevada al agua y rendimiento elevado de eliminación de solutos. Además, con el fin de permitir el mantenimiento de la durabilidad frente a la presión de funcionamiento, permeabilidad elevada al agua y rendimiento de bloqueo elevado, la membrana tiene, preferentemente, una estructura en la que una capa con funcionalidad poliamida queda retenida por un soporte producido de una membrana porosa o tela no tejida. Para una membrana de nanofiltración que tiene una capa funcional de poliamida, entre los ejemplos preferentes del componente carboxílico de los monómeros que constituyen la poliamida se incluyen ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido trimésico, ácido benzofenona tetracarboxílico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido difenilcarboxílico y ácido piridinocarboxílico y, en vistas de la solubilidad en un disolvente formador de película, es más preferente el ácido trimesico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico, o una mezcla de los mismos.

Entre los ejemplos preferentes del componente amina de los monómeros que constituyen la poliamida se incluyen diaminas primarias que tienen uno o más anillos aromáticos, tales como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bencidina, metilendianilina, 4,4'-diaminobifeniléter, dianisidina, 3,3',4'-triaminobifeniléter, 3,3',4,4'-tetraaminobifeniléter, 3,3'-dioxibencidina, 1,8-naftalendiamina, m(p)-monometilfenilendiamina, 3,3'-monometilamino-4,4'-diaminobifeniléter, 4,N,N'-(4-aminobenzoil)-p(m)-fenilendiamina-2,2'-bis(4-aminofenilbencimidazol), 2,2'-bis(4-aminofenilbenzoxazol) y

2,2'-bis(4-aminofenilbenzotiazol); y diaminas secundarias tales como piperazina y piperidina y sus derivados; y, en particular, una membrana de nanofiltración que tiene una capa funcional compuesta de una poliamida reticulada que contiene piperazina o piperidina como monómeros tiene resistencia a la presión elevada y durabilidad, así como resistencia al calor y resistencia química y, por lo tanto, se utiliza preferentemente. Más preferentemente, la poliamida comprende una poliamida de piperazina reticulada o una poliamida de piperidina reticulada como componente principal y comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1. Aún más preferentemente, la poliamida comprende una poliamida de piperazina reticulada como un componente principal y comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1. Además, preferentemente, en la fórmula química 1, $n = 3$. Entre los ejemplos de la membrana de nanofiltración que tiene una capa funcional de poliamida que comprende una poliamida de piperazina reticulada como componente principal y que comprende además un componente constitutivo representado por la fórmula química 1 se incluyen el descrito en el documento JP 62-201606 A, y entre los ejemplos específicos de este tipo la membrana de nanofiltración se incluyen la membrana de nanofiltración de poliamida de piperazina reticulada UTC60 fabricada por Toray Industries, Inc., que tiene una capa funcional de poliamida que comprende una poliamida de piperazina reticulada como componente principal y que comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1 en la que $n = 3$.

Una membrana de nanofiltración se utiliza generalmente como un módulo de membrana enrollada en espiral, y la membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención también se utiliza preferentemente como un módulo de membrana enrollada en espiral. Entre los ejemplos específicos de módulos de membrana de nanofiltración preferentes se incluyen una membrana de nanofiltración GE Sepa, fabricada por GE Osmonics, que es una membrana de nanofiltración de acetato de celulosa; membranas de nanofiltración NF99 y NF99HF, fabricadas por Alfa-Laval, que tienen capas funcionales de poliamida; membranas de nanofiltración MPS-34 y MPS-36, fabricadas por KOCH; membranas de nanofiltración NF-45, NF-90, NF-200, NF-270 y NF-400, fabricadas por FilmTec Corporation, que tienen capas funcionales de poliamida de piperazina reticuladas; y los módulos de membrana de nanofiltración SU-210, SU-220, SU-600, SU-610 y SU-620, fabricados por Toray Industries, Inc., que comprenden UTC60, fabricada por el mismo fabricante, que tiene una capa funcional de poliamida que comprende una poliamida de piperazina reticulada como un componente principal y que comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1. Preferentemente, el módulo de membrana de nanofiltración es la membrana de nanofiltración NF99 o NF99HF, fabricada por Alfa-Laval, que tiene una capa funcional de poliamida; la membrana de nanofiltración NF-45, NF-90, NF-200 o NF-400, fabricada por FilmTec Corporation, que tiene una capa funcional de poliamida de piperazina reticulada; la membrana de nanofiltración MPS-34 o MPS-36, fabricada por KOCH; o el módulo de membrana de nanofiltración SU-210, SU-220, SU-600, SU-610 o SU-620, fabricado por Toray Industries, Inc., que comprende UTC60, fabricada por el mismo fabricante, que tiene una capa funcional de poliamida que comprende una poliamida de piperazina reticulada como un componente principal y que comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1. Más preferentemente, el módulo de membrana de nanofiltración es el módulo de membrana de nanofiltración SU-210, SU-220, SU-600, SU-610 o SU-620, fabricado por Toray Industries, Inc., que comprende UTC60, fabricada por el mismo fabricante, que tiene una capa funcional de poliamida que comprende una poliamida de piperazina reticulada como componente principal y que comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1.

Entre los ejemplos del procedimiento para evaluar el grado de eliminación, bloqueo o separación de impurezas disueltas o precipitadas como sólidos por la membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención se incluyen un procedimiento de evaluación mediante el cálculo de una tasa de eliminación de iones inorgánicos (tasa de bloqueo), pero el procedimiento no está restringido a este procedimiento. La tasa de eliminación de sales inorgánicas (tasa de bloqueo) puede calcularse midiendo la concentración de una sal inorgánica contenida en el líquido sin tratar (líquido de alimentación) (concentración de sal inorgánica en el líquido sin tratar) y la concentración de la sal inorgánica contenida en el permeado (concentración de sal inorgánica en el permeado) mediante un análisis representado por cromatografía iónica y utilizando la ecuación 1.

Tasa de eliminación de sal inorgánica (%) = $(1 - (\text{concentración de sal inorgánica en el permeado} / \text{concentración de sal inorgánica en el líquida sin tratar})) \times 100 \dots$ (Ecuación 1)

En términos del rendimiento de separación de membrana de la membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención, preferentemente, la membrana de nanofiltración muestra una tasa de eliminación, calculada según la ecuación 1, de no menos del 45% cuando se utiliza cloruro de sodio (500 mg/l) a una temperatura de 25°C y un pH de 6,5.

En términos de rendimiento de permeación de la membrana de nanofiltración, preferentemente, se utiliza una membrana de nanofiltración en la que el caudal de permeación de cloruro de sodio (500 mg/l) por unidad de área de membrana ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{día}$) a una presión de filtración de 0,3 MPa no es inferior a 0,5. El caudal de permeación por unidad de área de membrana (flujo de permeación de membrana) se puede calcular midiendo la cantidad de permeado, el tiempo de recolección del permeado y el área de membrana, y utilizando la ecuación 2.

Flujo de permeación de membrana ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{día}$) = cantidad de permeado/área de membrana/tiempo de recolección... (Ecuación 2)

La permeabilidad de una membrana de nanofiltración al butanol después de la separación del butanol de una solución acuosa de butanol mediante el procedimiento anterior puede evaluarse calculando la tasa de permeación del butanol. La tasa de permeación del butanol se puede calcular midiendo la concentración de butanol contenida en el líquido sin tratar (líquido de alimentación) (concentración de butanol en el líquido sin tratar) y la concentración de butanol contenida en el permeado (solución que contiene butanol) (concentración de butanol en el permeado) mediante un análisis representado por cromatografía líquida de alto rendimiento, y utilizando la ecuación 3.

Tasa de permeación de la membrana al butanol (%) = (concentración de butanol en el permeado/concentración de butanol en el líquido sin tratar) × 100 ... (Ecuación 3)

La filtración a través de una membrana de nanofiltración se puede llevar a cabo bajo presión, y la presión de filtración está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 MPa a 8 MPa. En los casos en los que la presión de filtración sea inferior a 0,1 MPa, la tasa de permeación de la membrana puede disminuir, mientras que en los casos en que la presión de filtración sea superior a 8 MPa, la membrana puede resultar dañada. En los casos en los que la membrana se utiliza a una presión de filtración dentro del intervalo de 0,5 MPa a 7 MPa, el flujo de permeación de la membrana es elevado, de modo que la solución acuosa de butanol puede permearse de manera eficiente y la posibilidad de dañar la membrana es pequeña, lo que es más preferente. De manera especialmente preferente, la membrana se utiliza a una presión de filtración dentro del intervalo de 1 MPa a 6 MPa.

(Etapa B)

La expresión "pasado a través de una membrana de ósmosis inversa y, por lo tanto, concentrado" en la presente invención significa que la solución que contiene butanol obtenida en la etapa A se hace pasar a través de una membrana de ósmosis inversa y se recupera un concentrado que contiene butanol en el lado de la alimentación, mientras que se permite principalmente al agua permear hacia el lado del permeado y, por lo tanto, se elimina.

En términos del material de la membrana de ósmosis inversa utilizada en la presente invención, entre los ejemplos de la membrana se incluyen membranas compuestas que tienen una capa funcional de polímero de acetato de celulosa (denominadas a continuación en el presente documento membranas de ósmosis inversa de acetato de celulosa) y membranas compuestas que tienen una capa funcional de poliamida (denominadas a continuación en el presente documento membranas de ósmosis inversa de poliamida). Entre los ejemplos del polímero de acetato de celulosa en el presente documento se incluyen polímeros preparados con ésteres de ácidos orgánicos de celulosa, tales como acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa y butirato de celulosa, que se pueden utilizar de forma individual, como una mezcla o como un éster mixto. Entre los ejemplos de la poliamida se incluyen polímeros lineales y polímeros reticulados constituidos por monómeros de diamina alifática y/o aromática.

Entre los ejemplos específicos de la membrana de ósmosis inversa utilizada preferentemente en la presente invención se incluyen las membranas de ósmosis inversa de poliamida UTC-70, SU-710, SU-720, SU-720F, SU-710L, SU-720L, SU-720LF, SU-720R, SU-710P, SU-720P, SU-810, SU-820, SU-820L, SU-820FA, SUL-G10, SUL-G20, SUL-G20F, SUL-G10P, SUL-G20P, serie TM800, serie TM800C, serie TM800A, serie TM800H, serie TM800E y serie TM800L, fabricadas por Toray Industries, Inc.; membranas de ósmosis inversa de acetato de celulosa SC-L100R, SC-L200R, SC-1100, SC-1200, SC-2100, SC-2200, SC-3100, SC-3200, SC-8100 y SC-8200, fabricadas por Toray Industries, Inc.; NTR-759HR, NTR-729HF, NTR-70SWC, ES10-D, ES20-D, ES20-U, ES15-D, ES15-U y LF10-D, fabricadas por Nitto Denko Corporation; RO98pHt, RO99, HR98PP y CE4040C-30D, fabricadas por Alfa-Laval; serie A, GE Sepa, serie HL, serie Duraslick, serie MUNI RO, serie MUNI RO LE, serie Duratherm RO HF, serie CK, serie DK, serie Seasoft, serie Duratherm RO HF, serie Duratherm HWS, serie PRO RO y serie PRO RO LE, fabricadas por GE; serie BLF, serie BLR y serie BE, fabricadas por SAEHAN CSM; serie SelRO, fabricada por KOCH; y BW30-4040, TW30-4040, XLE-4040, LP-4040, LE-4040, SW30-4040 y SW30HRLE-4040, fabricadas por FilmTec Corporation.

En términos de la forma de la membrana, pueden utilizarse membranas planas, membranas enrolladas en espiral, membranas de fibras huecas, según sea apropiado.

En términos del rendimiento de separación de membrana, de la membrana de ósmosis inversa utilizada en la presente invención, preferentemente, la membrana de ósmosis inversa muestra una tasa de eliminación de cloruro de sodio de no menos del 90%, más preferentemente no menos del 95% cuando se utiliza cloruro de sodio (concentración de cloruro de sodio del líquido sin tratar, 3,5%) a una temperatura de 25°C y un pH de 6,5 a una presión de filtración de 5,5 MPa. La tasa de eliminación de cloruro de sodio se puede calcular según la ecuación 1.

En términos del rendimiento de permeación de la membrana de ósmosis inversa, preferentemente, se utiliza una membrana que tiene un flujo de permeación de membrana ($m^3/(m^2 \cdot día)$) no inferior a 0,2 para cloruro de sodio (3,5%) a una presión de filtración de 5,5 MPa, dado que se puede aumentar la tasa de concentración del caldo de fermentación. En el presente documento, el flujo de permeación de membrana significa un caudal de permeación por unidad de área de membrana por unidad de presión, que puede calcularse midiendo la cantidad de permeado, el tiempo de recolección del permeado y el área de membrana, y utilizando la ecuación 2.

Etapa C

5 En la presente invención, preferentemente, se utiliza una membrana de ósmosis inversa que tiene una baja permeabilidad al butanol y una elevada permeabilidad al agua (permeabilidad al agua). En el presente documento, entre los ejemplos del procedimiento de evaluación de la permeabilidad al butanol de una membrana de ósmosis inversa se incluyen la evaluación mediante el cálculo de la tasa de permeación de butanol. La tasa de permeación de butanol se puede calcular midiendo la concentración de butanol contenida en el líquido sin tratar (líquido de alimentación) (concentración de butanol en el líquido sin tratar) y la concentración de butanol contenida en el permeado (solución que contiene butanol) (concentración de butanol en el permeado) mediante un análisis representado por cromatografía líquida de alto rendimiento, y utilizando la ecuación 3.

15 La filtración a través de una membrana de ósmosis inversa se puede llevar a cabo bajo presión, y la presión de filtración está, preferentemente, dentro del intervalo de 0,1 MPa a 8 MPa. En los casos en los que la presión de filtración sea inferior a 0,1 MPa, la tasa de permeación de la membrana puede disminuir, mientras que en los casos en los que la presión de filtración sea superior a 8 MPa, la membrana puede resultar dañada. En los casos en los que la membrana se utiliza a una presión de filtración dentro del intervalo de 0,5 MPa a 7 MPa, el flujo de permeación de la membrana es elevado, por lo que la solución acuosa de butanol se puede concentrar eficientemente y la posibilidad de dañar la membrana es pequeña, lo que es más preferente. De manera especialmente preferente, la membrana se utiliza a una presión de filtración dentro del intervalo de 1 MPa a 6 MPa.

25 La temperatura de la solución que contiene butanol durante su concentración a través de la membrana de ósmosis inversa no está restringida y, preferentemente, está dentro del intervalo de 4 a 60°C, más preferentemente, dentro del intervalo de 20 a 50°C. En los casos en los que la temperatura de la solución que contiene butanol es inferior a 4°C, puede ser difícil la operación de separación de dos fases en una fase de butanol y una fase acuosa, mientras que en los casos en los que la temperatura de la solución que contiene butanol excede 60°C, la membrana de ósmosis inversa puede resultar dañada y, por lo tanto, la operación de concentración puede no tener éxito.

30 La concentración de butanol en el concentrado obtenido en la etapa B, definida en la reivindicación 1, no es inferior al 8% en peso, preferentemente, no es inferior al 15% en peso, más preferentemente no es inferior al 30% en peso, y aún más preferentemente, no es inferior al 40% en peso. En los casos en los que la concentración de butanol no es inferior al 8% en peso, la concentración excede la solubilidad de saturación del butanol en agua, lo que lleva a la separación en dos fases, es decir, en una fase de butanol y una fase acuosa. Al producirse la separación de dos fases, la parte de fase acuosa se concentra adicionalmente por la membrana de ósmosis inversa, dando como resultado la migración a la fase de butanol, de butanol en una cantidad en la cual la cantidad de butanol excede la solubilidad de saturación. Es decir, dado que la concentración de butanol se mantiene constantemente en la solubilidad de saturación, es sustancialmente posible seguir aumentando la concentración de butanol a una diferencia de presión osmótica constante. Dado que la solución que contiene butanol que debe pasar a través de la membrana de ósmosis inversa ya se ha filtrado a través de una membrana de nanofiltración, la concentración de impurezas en la solución es extremadamente baja, por lo que la presión osmótica apenas se ve afectada por las impurezas, lo que permite la concentración a baja presión de operación. Además, dado que las impurezas que tienen actividad superficial se han eliminado por filtración, se produce fácilmente la separación de dos fases.

(Etapa D)

45 El butanol se puede obtener recuperando la fase de butanol del concentrado de butanol obtenido en la etapa C, que se ha sometido a una separación de dos fases en la fase de butanol y la fase acuosa. Dado que el butanol obtenido se ha filtrado a través de una membrana de nanofiltración en la etapa A, la concentración de impurezas en el mismo es extremadamente baja. Dado que el butanol permanece también en la fase acuosa, que no se ha recuperado, en la cantidad equivalente a la solubilidad de saturación, la fase acuosa se puede reciclar como el líquido sin tratar que se someterá a filtración a través de la membrana de nanofiltración en la etapa A y/o como el líquido sin tratar que se someterá a filtración a través de la membrana de ósmosis inversa en la etapa B, para aumentar la recuperación total de butanol.

55 Además, al purificar la fase de butanol recuperada por destilación, se puede obtener butanol con mayor pureza. La etapa de purificación del butanol por destilación se lleva a cabo, preferentemente, a una presión reducida de no menos de 1 Pa y no más de la presión atmosférica (presión normal, aproximadamente 101 kPa), más preferentemente, a una presión reducida de no menos de 100 Pa y no más de 80 kPa, aún más preferentemente, a una presión reducida de no menos de 100 Pa y no más de 50 kPa. En los casos en los que la destilación se lleva a cabo a presión reducida, preferentemente, la temperatura de destilación no es inferior a 20°C y no es superior a 200°C, más preferentemente, no inferior a 40°C y no superior a 150°C.

65 En la etapa de purificación de butanol mediante destilación, se puede recuperar butanol con elevada pureza principalmente del lado del líquido. Sin embargo, dado que el lado de vapor contiene butanol y agua como resultado de la azeotropía, el condensado recuperado del lado de vapor puede reciclarse nuevamente en el líquido sin tratar que se someterá a filtración a través de la membrana de nanofiltración en la etapa A y/o al líquido sin tratar que se someterá a

filtración a través de la membrana de ósmosis inversa en la etapa B y/o en el recipiente de extracción, para aumentar la recuperación total de butanol. Además, mediante la destilación del butanol recuperado del lado del líquido nuevamente y la recuperación del butanol del lado del vapor, la pureza del butanol se puede aumentar aún más.

5 Ahora, se describirá un esquema del procedimiento de la presente invención para producir butanol con referencia a un dibujo. La figura 1 muestra una realización preferente de la presente invención y, en esta realización, un flujo de una solución que contiene butanol, -6-, se filtra a través de una membrana de nanofiltración para separar el flujo en un flujo de un permeado que contiene butanol, -7- y un flujo de un líquido no permeado que contiene impurezas, -8-. El flujo de un permeado que contiene butanol, -7-, se filtra a través de una membrana de ósmosis inversa, y el flujo de un líquido no permeado que contiene una gran cantidad de impurezas, -8-, se recicla en el flujo de una solución acuosa de butanol, -6-, o en un depósito de líquido sin tratar -1-. El flujo -7- sometido a filtración a través de la membrana de ósmosis inversa se separa en un flujo de un líquido no permeado en el que se concentra butanol, -9-, y un permeado que no contiene sustancialmente butanol y contiene agua, -10-. El flujo de un líquido no permeado en el que se concentra butanol, -9-, es recibido por un recipiente de extracción -4- y se somete a una separación de dos fases, en una fase de butanol y una fase acuosa que contiene butanol en una cantidad equivalente a la solubilidad de saturación. Un flujo de la fase acuosa que contiene butanol en la cantidad equivalente a la solubilidad de saturación, -11-, se recicla en el flujo de un permeado que contiene butanol, -7-, para ser sometido a filtración a través de la membrana de ósmosis inversa, o en el flujo de una solución acuosa de butanol, -6-, o en el depósito de líquido sin tratar -1-, y un flujo de la fase de butanol, -14-, se envía a una columna de destilación. La fase de butanol enviada a la columna de destilación se recupera del fondo de la columna de destilación como un flujo de butanol de elevada pureza, -15-, y un flujo que contiene butanol y agua, -16-, se recicla en el flujo de un permeado que contiene butanol, -7-, para ser sometido a filtración a través de una membrana de ósmosis inversa o en el flujo de una solución acuosa de isobutanol, -6-, o en el depósito de líquido sin tratar -1-.

25 EJEMPLOS

La presente invención se describirá ahora con más detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos 1 a 4

30 Separación/purificación del caldo de fermentación de isobutanol modelo
(Preparación del caldo de fermentación de isobutanol modelo)

35 Se preparó una solución que contenía, en 48 l de agua pura, el 10% en peso de isobutanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), el 10% en peso de glucosa (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), el 5% en peso de extracto de levadura (fabricado por Oriental Yeast Co., Ltd.), el 5% en peso de sulfato de cinc (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), el 5% en peso de sulfato de amonio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y el 5% en peso de ácido acético (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), seguidamente se ajustó el pH a 6, se sometió la solución resultante a esterilización en autoclave (a 121°C durante 20 minutos) y se diluyó la solución 10 veces con agua pura para proporcionar un caldo de fermentación modelo. Los componentes contenidos en el caldo de fermentación modelo y el isobutanol purificado se analizaron mediante los siguientes procedimientos de medición.

45 • Análisis de la concentración de isobutanol mediante HPLC

Columna utilizada: Luna 5u NH₂ 100A (fabricada por Phenomenex, Inc.)
Fase móvil: acetonitrilo:agua = 3:1
Detector: RI.

50 • Análisis de la concentración de glucosa por HPLC

Columna utilizada: Luna 5u NH₂ 100A (fabricado por Phenomenex, Inc.)
Fase móvil: acetonitrilo:agua = 3:1
Detector: RI.

55 Análisis de las concentraciones de iones inorgánicos mediante cromatografía iónica

Se midieron las concentraciones de iones sulfato e iones acetato como impurezas en las siguientes condiciones. Columna (AS22 (fabricada por Dionex Corporation)), eluyente (carbonato de sodio 1,8 mM/hidrogenocarbonato de sodio 1,7 mM), temperatura (35°C).

60 Medición del grado de coloración de la solución acuosa.

ES 2 705 018 T3

Como índice para representar el grado de purificación de la solución que contiene isobutanol, se utilizó la escala APHA (índice de color de Hazen). La medición se realizó con un medidor de color para productos derivados del petróleo, OME 2000 (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

5 Análisis de pureza por cromatografía de gases (GC)

Se utilizó una cromatografía de gases: GC-2010 (fabricada por Shimadzu Corporation) para realizar un análisis en las siguientes condiciones, para calcular la pureza según GC (área de pico de isobutanol)/(área del pico total) × 100. Columna: TC-1, 0,53 mm I.D. x 15 m, $df = 1,5 \mu m$ (GL Science) Fase móvil: gas helio (7,9 ml/min, 50 a 200°C: 5°C/min) Detección: FID 250°C.

(Experimento de filtración con membrana de nanofiltración)

Al depósito de líquido sin tratar -1- que se muestra en la figura 2, se alimentaron 480 l del caldo de fermentación modelo de isobutanol obtenido tal como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se colocó un módulo -2- de membrana de nanofiltración de 4 pulgadas (SU-610; área de membrana, 7 m²; fabricado por Toray Industries, Inc.) en un recipiente especial, y se hizo funcionar una bomba de presión elevada -17- a una presión de 0,5, 1,0, 2,0 o 4,0 MPa (ejemplos 1 a 4). En esta operación, se recuperó permeado -7-, mientras que se devolvió líquido no permeado -8- al depósito de líquido sin tratar -1- y, como resultado, se obtuvieron 470 l de un líquido recuperado. Se midieron las concentraciones de isobutanol, glucosa, iones sulfato y ácido acético contenidas en el caldo de fermentación modelo y en el líquido recuperado; y los grados de coloración (APHA) de estos líquidos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Presión de filtración [MPa]	Flujo de permeación de la membrana [$m^3/m^2/dia$]	Concentración de isobutanol			Concentración de glucosa			Concentración de ion sulfato			Concentración de ácido acético			APHA	
			Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de permeación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de eliminación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de eliminación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de eliminación [%]	Caldo de fermentación modelo	Líquido recuperado
Ejemplo 1	0,5	0,49	1	0,63	63,3	1	0,05	95,0	0,66	0,004	99,4	0,5	0,29	42,0	500	1
Ejemplo 2	1,0	0,97	1	0,52	52,3	1	0,04	96,4	0,66	0,003	99,6	0,5	0,25	50,0	500	1
Ejemplo 3	2,0	2,04	1	0,48	48,1	1	0,04	96,4	0,66	0,002	99,7	0,5	0,22	56,0	500	1
Ejemplo 4	4,0	4,21	1	0,45	45,0	1	0,03	96,9	0,66	0,001	99,9	0,5	0,21	58,0	500	1

Tal como se muestra en la tabla 1, a cualquiera de las presiones, se recuperó una solución que contenía isobutanol de la que se eliminaron eficazmente glucosa y los iones sulfato mediante el módulo de membrana de nanofiltración del lado del permeado de la membrana de nanofiltración. Además, dado que se obtuvo una solución clara que contenía isobutanol (APHA 1) a partir del caldo de fermentación modelo, que había sido de color marrón, se asumió que la membrana de nanofiltración también eliminaba otras impurezas.

(Experimento de concentración con membrana de ósmosis inversa)

Al depósito de líquido sin tratar -18-, se alimentaron 470 l del líquido recuperado (permeado de membrana de isobutanol nanofiltración; temperatura, 25°C) obtenido en el ejemplo 3 anterior. Posteriormente, se colocó un módulo -3- de membrana de ósmosis inversa de 4 pulgadas (TM-810; área de membrana, 7 m²; fabricado por Toray Industries, Inc.) en un recipiente especial, y se ajustó la presión de funcionamiento de una bomba de presión elevada -19- a 5 MPa. Se descargó permeado -10- al exterior del sistema, mientras que se devolvió líquido no permeado -20- al depósito de líquido sin tratar -18-, por lo que se repitió la concentración. Se midieron las concentraciones de isobutanol, glucosa y de iones sulfato contenidos en el depósito de líquido sin tratar -18-, y el flujo de permeación de la membrana del permeado -10-. Los resultados se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

Cantidad de permeado eliminada [kg]	Concentración en el líquido sin tratar [% en peso]				Cantidad de líquido alimentado [m ³ /día]	Flujo de permeación de la membrana [m ³ /m ² /día]
	Isobutanol	Glucosa	Ion sulfato	Ácido acético		
0	0,5	0,0	0,00	0,22	22,7	1,13
100	0,6	0,1	0,00	0,28	22,7	1,13
200	0,9	0,1	0,00	0,38	22,7	1,08
300	1,4	0,1	0,01	0,61	22,7	1,01
400	3,3	0,3	0,01	1,47	22,7	0,87
420	4,6	0,4	0,02	2,06	22,7	0,64
440	7,7	0,6	0,03	3,43	22,7	0,48
445	9,2	0,8	0,04	4,12	22,7	0,41
450	11,5	0,9	0,05	5,15	22,7	0,33
455	15,3	1,3	0,06	6,87	22,7	0,33
460	23,0	1,9	0,09	10,30	22,7	0,33

Tal como se muestra en la tabla 2, cuando el isobutanol se concentró a través del módulo de membrana de ósmosis inversa hasta una concentración elevada y la concentración en el depósito de líquido sin tratar alcanzó la solubilidad de saturación (8% en peso), se observó una separación en dos fases de la solución acuosa en el depósito de líquido sin tratar. Desde el momento de la separación de dos fases, la operación se llevó a cabo de tal manera que la parte de la fase inferior (fase acuosa) se devolvió sustancialmente al depósito de líquido sin tratar, y la concentración avanzó sin ninguna disminución en la cantidad del permeado, con un flujo de permeación de la membrana constante. Se recuperó el líquido sin tratar después de la concentración y se recuperó el isobutanol en la fase superior, y se descubrió que la recuperación fue del 60,1% (experimento 1). Cuando se repitió el mismo experimento, se descubrió que la recuperación de isobutanol fue del 71,5% (experimento 2).

(Destilación de Isobutanol)

La fase de isobutanol recuperada en el experimento 2 se destiló a 10 kPa a 80°C, o a presión normal a 95°C, y se recuperó el lado del vapor. Los resultados se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Condiciones de destilación	Concentración [% en peso]				APHA	Rendimiento de destilación [%]	Pureza por GC [%]
		Isobutanol	Glucosa	Ion sulfato	Ácido acético			
Antes de la destilación	-	84,3	0,30	0,15	0,08	38	-	89,9
Después de la destilación	10 kPa	100,0	0,00	0,00	0,00	3	95	99,9
Después de la destilación	Presión normal	83,9	0,00	0,00	0,00	3	98	99,9

Tal como se muestra en la tabla 3, como resultado de la destilación, se pudo obtener isobutanol con un bajo grado de coloración y con una pureza elevada. Los rendimientos de destilación fueron de hasta el 95% y el 98%, respectivamente.

Ejemplos 5 a 7

Concentración/separación del permeado de membrana de nanofiltración por membrana de ósmosis inversa

Se preparó un caldo de fermentación modelo de la misma manera que se ha descrito anteriormente, de manera que la concentración inicial de isobutanol fue del 1,5, 2,0 o 3,0% en peso (ejemplos 5 a 7). Este se sometió a filtración a través de la membrana de nanofiltración a 2,0 MPa de la misma manera que en el ejemplo 3, y se obtuvo un permeado. Cada uno de los permeados en una cantidad de 460 l se sometió posteriormente a eliminación/concentración utilizando el módulo de membrana de ósmosis inversa en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, y se recuperó la fase de isobutanol del depósito de líquido sin tratar después de la concentración. Los resultados de la evaluación de la recuperación de isobutanol se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Concentración de isobutanol [% en peso]			Isobutanol	
	Caldo de fermentación modelo	Líquido permeado por la membrana de nanofiltración	Después de la concentración con la membrana de ósmosis inversa	Cantidad recuperada [kg]	Tasa de recuperación [%]
Ejemplo 5	1,5	0,72	33,8	2,3	69,4
Ejemplo 6	2,0	0,96	45,1	3,7	83,8
Ejemplo 7	3,0	1,44	67,7	6,0	90,6

Tal como se muestra en la tabla 4, se reveló que, a medida que aumenta la concentración de isobutanol después de la operación de concentración, aumenta la recuperación de isobutanol. Además, se sugirió que, incluso si la cantidad de isobutanol disuelto en la fase acuosa no se tiene en cuenta, una concentración más elevada después de la operación de concentración da como resultado una recuperación más elevada. Se pudo confirmar que la operación/concentración se puede llevar a cabo de manera estable hasta que la concentración de isobutanol alcance el 67% en peso.

Ejemplo comparativo 1

Experimento de concentración y purificación, por destilación, de caldo de fermentación modelo de isobutanol con membrana de ósmosis inversa

Se preparó el caldo de fermentación modelo de isobutanol descrito anteriormente en una cantidad de 470 l, y se intentó su concentración/separación bifásica con la membrana de ósmosis inversa en las mismas condiciones que en el ejemplo 3 sin llevar a cabo la filtración a través de la membrana de nanofiltración.

(Experimento de concentración con membrana de ósmosis inversa)

Al depósito de líquido sin tratar -18- que se muestra en la figura 2, se alimentaron 470 l (temperatura, 25°C) de un caldo de fermentación de isobutanol modelo preparado de la misma manera que en los ejemplos 1 a 4, y se colocó un módulo -3- de membrana de ósmosis inversa de 4 pulgadas (TM-810; área de membrana, 7 m²; fabricado por Toray Industries, Inc.) en un recipiente especial, y seguidamente se ajustó la presión de una bomba de presión elevada -19- a 5 MPa. La operación se llevó a cabo descargando el permeado -10- al exterior del sistema, mientras que se devolvía el líquido no permeado -20- al depósito de líquido sin tratar -18-. Se midieron las concentraciones de isobutanol, glucosa y de iones sulfato contenidos en el depósito de líquido sin tratar -18-, y el flujo de permeación de la membrana del permeado -10-. Los resultados se muestran en la tabla 5.

[Tabla 5]

Cantidad de permeado eliminada [kg]	Concentración en el líquido sin tratar [% en peso]				Cantidad de líquido alimentado [m ³ /día]	Flujo de permeación de la membrana [m ³ /m ² /día]
	Isobutanol	Glucosa	Ion sulfato	Ácido acético		
0	1,0	1,0	0,66	0,50	22,7	0,21
100	1,2	1,2	0,84	0,50	22,7	0,21
200	1,7	1,7	1,15	0,64	22,7	0,20
300	2,7	2,7	1,82	0,87	22,7	0,19
400	6,6	6,6	4,43	1,38	22,7	0,16
420	9,2	9,2	6,20	3,36	22,7	0,12
440	15,3	15,3	10,33	4,70	22,7	0,09

Tal como se muestra en la tabla 5, el isobutanol se concentró mediante el módulo de membrana de ósmosis inversa. Sin embargo, dado que el caldo de fermentación de isobutanol modelo comprendía una gran cantidad de impurezas, la cantidad de permeado era baja debido a la influencia de la presión osmótica. A medida que la concentración continuó, el flujo de permeación de la membrana disminuyó aún más, y el flujo de permeación de la membrana llegó a 0 cuando la cantidad de permeado superó los 440 l, de modo que el experimento terminó. En este momento, 30 l de la solución permanecían en el depósito de líquido sin tratar y se separaron en dos fases como en el ejemplo 3. Sin embargo, la interfase entre las fases fue difusa y la separabilidad de dos fases fue baja. Se recuperó la fase superior y se descubrió que la recuperación de isobutanol fue del 32,6%.

(Destilación de isobutanol)

La fase de isobutanol recuperada, tal como se ha descrito anteriormente, se sometió a destilación como en el ejemplo 3 a 10 kPa a 80°C, o a presión normal a 95°C, y se recuperó el lado del vapor. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Tabla 6]

	Condiciones de destilación	Concentración [% en peso]				APHA	Rendimiento de destilación [%]	Pureza por GC [%]
		Isobutanol	Glucosa	Ion sulfato	Ácido acético			
Antes de la destilación	-	68,5	6,39	4,55	3,26	351	-	80,9
Después de la destilación	10 kPa	99,0	0,00	0,00	0,01	96	75	94,2
Después de la destilación	Presión normal	62,8	0,00	0,00	0,05	96	83	99,5

Tal como se muestra en la tabla 6, el isobutanol obtenido por la destilación mostró un grado de coloración elevado, y los rendimientos de destilación fueron del 75% y el 83%, respectivamente.

Ejemplos 8 a 11

Separación/purificación del caldo de fermentación de n-butanol modelo

5 (Preparación del caldo de fermentación de n-butanol modelo)

10 Se preparó una solución tal que contenía, en 48 l de agua pura, el 10% en peso de n-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), el 10% en peso de glucosa (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), el 5% en peso de extracto de levadura (fabricado por Oriental Yeast Co., Ltd.), el 5% en peso de sulfato de cinc (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y el 5% en peso de sulfato de amonio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y el 5% en peso de ácido acético (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), seguidamente se ajustó el pH a 6, se sometió la solución resultante a esterilización en autoclave (a 121°C durante 20 minutos) y se diluyó la solución 10 veces con agua pura para proporcionar un caldo de fermentación modelo. Los componentes contenidos en el caldo de fermentación modelo y el n-butanol purificado se analizaron mediante los mismos procedimientos de medición que los de los casos de isobutanol descritos en los ejemplos 1 a 7 y en el ejemplo comparativo 1.

(Experimento de filtración con membrana de nanofiltración)

20 Al depósito de líquido sin tratar -1- que se muestra en la figura 2, se alimentaron 480 l del caldo de fermentación modelo de n-butanol obtenido tal como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se colocó un módulo -2- de membrana de nanofiltración de 4 pulgadas (SU-610; área de membrana, 7 m²; fabricado por Toray Industries, Inc.) en un recipiente especial, y se hizo funcionar una bomba de presión elevada -17- a una presión de 0,5, 1,0, 2,0 o 4,0 MPa (ejemplos 5 a 8). En esta operación, se recuperó permeado -7-, mientras que se devolvió líquido no permeado -8- al depósito de líquido sin tratar -1- y, como resultado, se obtuvieron 470 l de un líquido recuperado. Se midieron las concentraciones de n-butanol, glucosa, iones sulfato y ácido acético contenidas en el caldo de fermentación modelo y en el líquido recuperado; y los grados de coloración (APHA) de estos líquidos. Los resultados se muestran en la tabla 7.

[Tabla 7]

	Presión de filtración [MPa]	Flujo de permeación de la membrana [m ³ /m ² /día]	Concentración de n-butanol			Concentración de glucosa			Concentración de ion sulfato			Concentración de ácido acético			APHA	
			Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de permeación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de permeación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de permeación [%]	Caldo de fermentación modelo [% en peso]	Líquido recuperado [% en peso]	Tasa de permeación [%]	Caldo de fermentación modelo	Líquido recuperado
Ejemplo 8	0,5	0,50	1	0,83	83,3	1	0,05	95,0	0,66	0,004	99,4	0,5	0,12	76,0	500	1
Ejemplo 9	1,0	0,98	1	0,77	77,4	1	0,04	96,4	0,66	0,003	99,6	0,5	0,10	80,0	500	1
Ejemplo 10	2,0	2,00	1	0,69	68,8	1	0,04	96,4	0,66	0,002	99,7	0,5	0,08	84,0	500	1
Ejemplo 11	4,0	4,16	1	0,61	61,2	1	0,03	96,9	0,66	0,001	99,9	0,5	0,04	92,0	500	1

Tal como se muestra en la tabla 7, a cualquiera de las presiones, se recuperó una solución que contenía n-butanol de la cual se eliminaron eficazmente glucosa y los iones sulfato mediante el módulo de membrana de nanofiltración del lado del permeado de la membrana de nanofiltración. Además, dado que se obtuvo una solución clara que contenía n-butanol (APHA 1) a partir del caldo de fermentación modelo, que había sido marrón, se asumió que se eliminaron también otras impurezas a través de la membrana de nanofiltración.

(Experimento de concentración con membrana de ósmosis inversa)

Al depósito de líquido sin tratar -18-, se alimentaron 470 l del líquido recuperado (permeado de n-butanol de la membrana de nanofiltración; temperatura, 25°C) obtenido en el ejemplo 10 anterior. Posteriormente, se colocó un módulo -3- de membrana de ósmosis inversa de 4 pulgadas (TM-810; área de membrana, 7 m²; fabricado por Toray Industries, Inc.) en un recipiente especial, y se ajustó la presión de operación de una bomba de presión elevada -19- a 5 MPa. Se descargó permeado -10- al exterior del sistema, mientras que se devolvió líquido no permeado -20- al depósito de líquido sin tratar -18-, por lo que se repitió la concentración. Se midieron las concentraciones de n-butanol, glucosa y de iones sulfato contenidas en el depósito de líquido sin tratar -18-, y el flujo de permeación de membrana del permeado -10-. Los resultados se muestran en la tabla 8.

[Tabla 8]

Cantidad de permeado eliminada [kg]	Concentración en el líquido sin tratar [% en peso]				Cantidad de líquido alimentado [m ³ /día]	Flujo de permeación de la membrana [m ³ /m ² /día]
	n-Butanol	Glucosa	Ion Sulfato	Ácido acético		
0	0,7	0,0	0,00	0,08	22,7	1,10
100	0,9	0,1	0,00	0,10	22,7	1,10
200	1,2	0,1	0,00	0,14	22,7	1,05
300	1,9	0,1	0,01	0,22	22,7	1,01
400	4,7	0,3	0,01	0,54	22,7	0,88
420	6,6	0,5	0,02	0,70	22,7	0,62
440	10,9	0,6	0,03	1,22	22,7	0,36
445	13,2	0,8	0,04	1,50	22,7	0,36
450	16,5	1,0	0,05	1,85	22,7	0,36
455	21,9	1,3	0,06	2,50	22,7	0,36
460	32,9	1,7	0,09	3,74	22,7	0,36

Tal como se muestra en la Tabla 8, cuando el n-butanol se concentró a través del módulo de membrana de ósmosis inversa hasta una concentración elevada y la concentración en el depósito de líquido sin tratar alcanzó la solubilidad de saturación (8% en peso), se observó una separación en dos fases de la solución acuosa en el depósito de líquido sin tratar. Desde el momento de la separación de dos fases, la operación se llevó a cabo de tal manera que la parte de la fase inferior (fase acuosa) se devolvió sustancialmente al depósito de líquido sin tratar, y la concentración avanzó sin ninguna disminución en la cantidad del permeado, con un flujo de permeación de la membrana constante. Se recuperó el líquido sin tratar que se concentró hasta que la cantidad del líquido permeado alcanzó 460 l, y se recuperó el n-butanol en la fase superior, y se descubrió que la recuperación de n-butanol fue del 83,1%.

(Destilación de n-butanol)

La fase de n-butanol recuperada, tal como se ha descrito anteriormente se destiló a presión normal a 95°C y se recuperó el lado de vapor. Los resultados se muestran en la tabla 9.

[Tabla 9]

	Concentración [% en peso]				APHA	Rendimiento de destilación [%]	Pureza por GC [%]
	n-Butanol	Glucosa	Ion Sulfato	Ácido acético			
Antes de la destilación	84,0	0,42	0,02	0,90	25	-	98,9
Después de la destilación	83,6	0,00	0,00	0,00	3	98	99,9

Tal como se muestra en la tabla 9, como resultado de la destilación, se pudo obtener n-butanol con un bajo grado de coloración y con elevada pureza. El rendimiento de destilación fue de hasta el 98%.

5 Ejemplos 12 a 14

Concentración/separación del permeado de membrana de nanofiltración por membrana de ósmosis inversa

10 Se preparó un caldo de fermentación modelo de manera similar a los casos descritos anteriormente, de modo que la concentración inicial de n-butanol fue del 1,5, 2,0 o 3,0% en peso (ejemplos 12 a 14). Este se sometió a concentración a través de la membrana de nanofiltración a 2,0 MPa de la misma manera que en el ejemplo 3, y se obtuvo un permeado. Cada uno de los permeados en una cantidad de 455 l se sometió posteriormente a la eliminación/concentración utilizando el módulo de membrana de ósmosis inversa en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, y se recuperó la fase de n-butanol del depósito de líquido sin tratar después de la concentración. Los resultados de la evaluación de la recuperación de n-butanol se muestran en la tabla 10.

[Tabla 10]

	Concentración de n-butanol [% en peso]			n-Butanol	
	Caldo de fermentación modelo	Líquido permeado por la membrana de nanofiltración	Después de la concentración con la membrana de ósmosis inversa	Cantidad recuperada [kg]	Tasa de recuperación [%]
Ejemplo 12	1,5	1,03	33,9	4,0	83,5
Ejemplo 13	2,0	1,38	43,2	5,9	90,5
Ejemplo 14	3,0	2,08	64,6	9,5	97,5

20 Tal como se muestra en la tabla 10, se reveló que, a medida que aumenta la concentración de n-butanol después de la operación de concentración, aumenta la recuperación de n-butanol. Además, se sugirió que, incluso si la cantidad de n-butanol disuelta en la fase acuosa no se tiene en cuenta, una concentración más elevada después de la operación de concentración produce una recuperación más elevada. Se pudo confirmar que la operación/concentración se puede llevar a cabo de manera estable hasta que la concentración de n-butanol alcanza aproximadamente el 65% en peso.

25 De los ejemplos anteriores y del ejemplo comparativo, se reveló que el butanol se puede recuperar con eficacia elevada y elevada pureza filtrando una solución que contiene butanol a través de una membrana de nanofiltración y recuperando una solución que contiene butanol del lado del permeado, seguido de hacer pasar la solución que contiene butanol a través de una membrana de ósmosis inversa y, de este modo, concentrar la solución para provocar la separación de dos fases en una fase de butanol y una fase acuosa.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

35 El butanol obtenido por la presente invención es altamente puro y se puede utilizar como materia prima de productos químicos y farmacéuticos, y como disolvente y combustible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir butanol, comprendiendo dicho procedimiento:

5 Etapa A, en la que una solución que contiene butanol obtenida mediante fermentación microbiana se filtra a través de una membrana de nanofiltración y una solución que contiene butanol se recupera del lado del permeado;

10 Etapa B, en la que dicha solución que contiene butanol obtenida en la etapa A se hace pasar a través de una membrana de ósmosis inversa y un concentrado que contiene butanol se recupera del lado de la alimentación, en la que la concentración se lleva a cabo de una manera tal que la concentración de butanol en el concentrado no sea menor que el 8% en peso; y se permite que el agua permee en el lado del permeado;

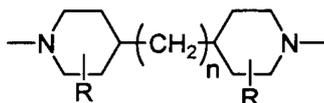
15 Etapa C, el concentrado que contiene butanol obtenido en la etapa B, que se ha sometido a una separación de dos fases, se separa en una fase de butanol y una fase acuosa; y

Etapa D, en la que el butanol se recupera de dicha fase de butanol obtenida en la etapa C.

2. Procedimiento para producir butanol, según la reivindicación 1, en el que dicho butanol es n-butanol o isobutanol.

20 3. Procedimiento para producir butanol, según las reivindicaciones 1 o 2, en el que una capa funcional de dicha membrana de nanofiltración comprende una poliamida.

25 4. Procedimiento para producir butanol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha poliamida comprende una piperazina reticulada como un componente principal y comprende además un componente constituyente representado por la fórmula química 1:



Fórmula química (1)

30 (en la que R representa -H o -CH₃, y n representa un número entero de 0 a 3).

5. Procedimiento para producir butanol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la etapa B, la temperatura de dicha solución que contiene butanol durante la concentración está dentro del intervalo de 4 a 60°C.

35 6. Procedimiento para producir butanol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha fase acuosa en la etapa C se recicla al flujo que se hará pasar a través de dicha membrana de nanofiltración en la etapa A y/o de dicha membrana de ósmosis inversa en la etapa B.

40 7. Procedimiento para producir butanol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha fase de butanol recuperada se purifica por destilación en la etapa D.

45 8. Procedimiento para producir butanol, según la reivindicación 7, en el que dicha solución que contiene butanol recuperada del lado del vapor en la purificación por destilación se recicla en el flujo que se hará pasar a través de dicha membrana de nanofiltración en la etapa A y/o de dicha membrana de ósmosis inversa en la etapa B.

9. Procedimiento para producir butanol, según las reivindicaciones 7 u 8, en el que dicha solución que contiene butanol recuperada del lado del líquido en dicha purificación por destilación se somete adicionalmente a purificación por destilación, seguida de recuperación del butanol del lado del vapor.

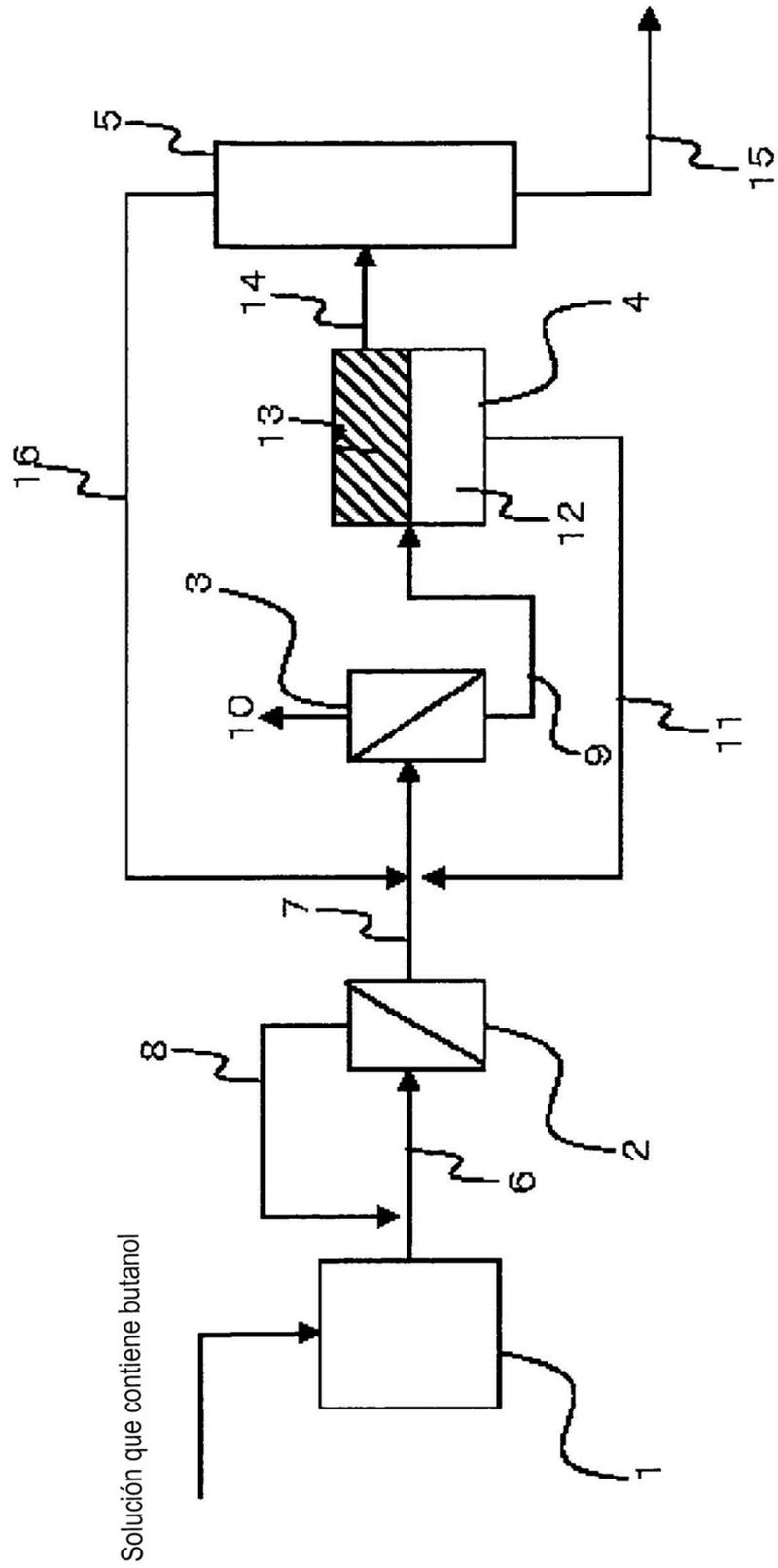


Fig.1

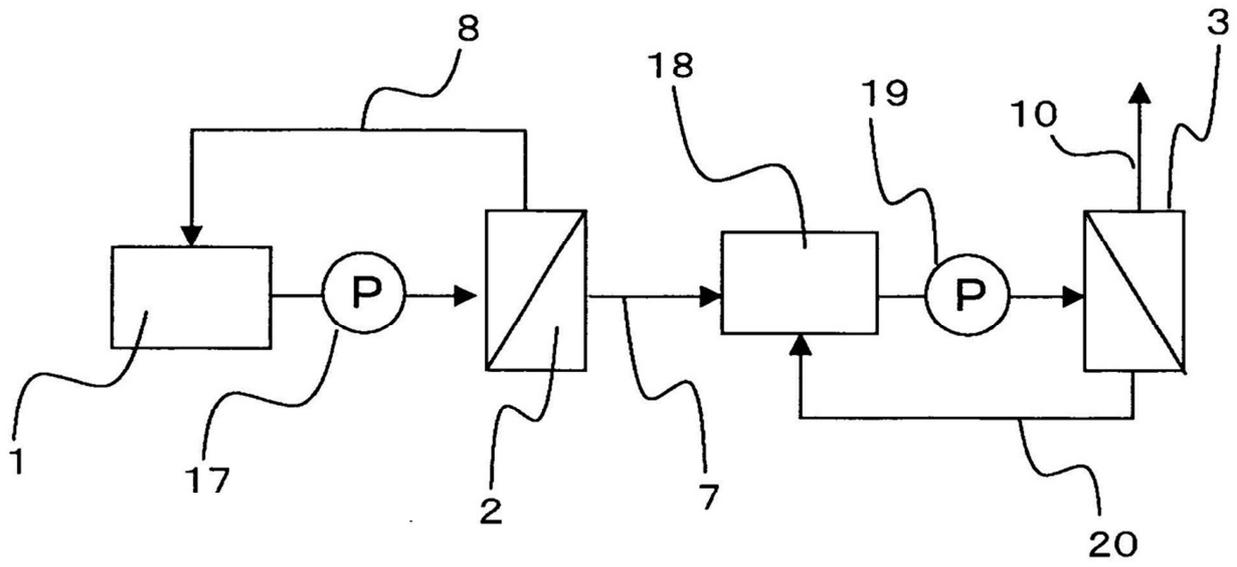


Fig.2