



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 528**

51 Int. Cl.:
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
C07C 69/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00926160 .3**
86 Fecha de presentación : **19.04.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1173402**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

54 Título: **Procedimiento para producir ácidos orgánicos y sus ésteres.**

30 Prioridad: **28.04.1999 US 301466**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Tate & Lyle Ingredients Americas, Inc.**
2200 E. Eldorado Street
Decatur, Illinois 62521, US

72 Inventor/es: **Cockrem, Michael, Charles, Milner**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ácidos orgánicos y sus ésteres.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos para producir y recuperar un ácido orgánico, tal como el ácido láctico, y sus ésteres.

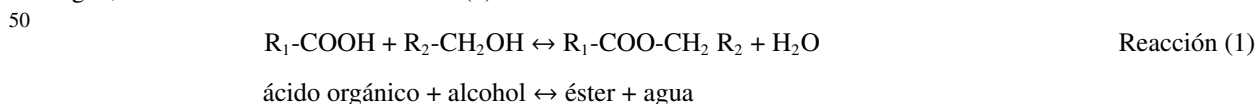
10 Los ácidos orgánicos, tales como el ácido láctico, tienen diversos usos comerciales, por ejemplo en la fabricación de alimentos, productos farmacéuticos, plásticos, productos textiles, y como material de partida en diversos procesos químicos. Se sabe producir ácidos orgánicos por fermentación de azúcares, almidón, o suero de queso, usando microorganismos tales como *Lactobacillus delbrueckii* para convertir monosacáridos, tales como glucosa, fructosa, o galactosa, o disacáridos tales como sacarosa o lactosa, en ácidos orgánicos tales como el ácido láctico. El caldo que es
15 el resultado de la fermentación contiene azúcares no fermentados, carbohidratos, aminoácidos, proteínas, y sales, así como el ácido. Algunos de estos materiales causan un color indeseable. El ácido, por lo general, debe ser recuperado por lo tanto a partir del caldo de fermentación antes de que pueda ser expuesto a cualquier uso sustancial.

20 Durante la producción de un ácido orgánico tal como el ácido láctico por fermentación, la concentración creciente del ácido en el caldo de la fermentación reduce el pH. Debido a la disminución del pH, el crecimiento del microorganismo es inhibido y eventualmente se para, y por lo tanto la producción del ácido se para. Para prevenir esto, el pH del caldo de fermentación típicamente se regula añadiendo una base para la neutralización, tal como amoníaco o una base de calcio o sodio. Sin embargo, un resultado de la adición de tal base es la formación de una sal del ácido (por ejemplo, lactato de amonio). Por lo tanto, a menudo es necesario convertir la sal en el ácido libre u otra forma tal
25 como un éster, que posteriormente puede ser convertido en el ácido libre. La formación del ácido libre se denomina en este documento "acidificación". La producción del éster puede ser ventajosa dado que el éster puede ser destilado para producir un producto de pureza muy alta, que entonces posteriormente puede ser reconvertido en un ácido libre de alta pureza. Esto sirve para satisfacer otro de los objetivos del procedimiento, lo que los inventores llaman "purificación".

30 Muchos procedimientos diferentes han sido sugeridos para convertir la sal en el ácido libre, incluyendo la adición de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, seguido de la precipitación de la sal formada, tal como sulfato de calcio; intercambio iónico; electrodiálisis; y otros métodos. Muchos de estos métodos tienen la desventaja de producir cantidades grandes de restos o subproductos tales como el sulfato de calcio.

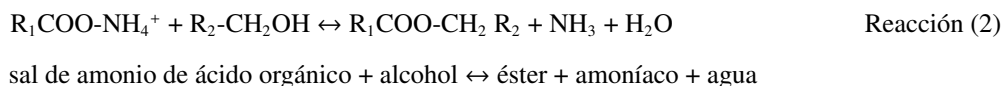
35 Otros métodos para la conversión de la sal del ácido en el ácido libre tienden a ser caros. La electrodiálisis para la conversión de sales de ácidos orgánicos en el ácido orgánico libre y la solución de la base libre es cara tanto en los gastos fijos como en los de operación. Otro método que se ha propuesto implica el uso de dióxido de carbono a alta presión en presencia de una amina extractante. Esto es más barato que la electrodiálisis, pero es más bien complejo y
40 puede ser difícil de hacer funcionar.

El ácido láctico es un ácido orgánico de interés particular en la actualidad debido a una gran demanda proyectada de su uso como carga de alimentación de polímeros. Como se menciona anteriormente, la producción de ácido láctico por fermentación es más eficiente en un intervalo de pH en el que el ácido láctico está en gran parte presente como una
45 sal. Así, la recuperación del ácido láctico puro requiere la conversión de la sal en el ácido libre. También se requieren etapas de purificación. Un tal método es la producción de un éster de lactato y la purificación del éster. Los ésteres son sustancias químicas orgánicas de importancia industrial significativa, por ejemplo para uso como disolventes y como reactivos. Un modo para formar ésteres es hacer reaccionar un ácido orgánico con un alcohol para formar un éster y agua, como se muestra en la reacción (1):



55 Muchos procedimientos de esterificación o sistemas se dirigen hacia la eliminación del agua para generar un rendimiento o una conversión. La eliminación del agua influye en el equilibrio hacia los productos mostrados a la derecha de la Ecuación (1). Este enfoque hacia la esterificación ha sido aplicado satisfactoriamente en un amplio rango de ácidos orgánicos y alcoholes.

60 Las sales de amonio de ácidos orgánicos pueden ser esterificadas así:



65 En este procedimiento, el amoníaco y el agua son eliminados idealmente del medio de reacción para realzar la velocidad de reacción.

ES 2 267 528 T3

Sin embargo, una reacción que se sabe que procede bastante fácilmente es la siguiente:



ácido orgánico + amoníaco $\leftrightarrow$ amida + agua

Otra reacción que puede ocurrir es:



Ésta, por lo general, es considerada una reacción secundaria no deseada.

Otra reacción que puede ocurrir implica la alcoholisis de una amida, que puede ser catalizada con ácido:



Esta reacción tiende a proceder más bien despacio y no se espera que sea parte de la reacción (2). Sin embargo, puede ser una reacción secundaria útil.

Otra reacción que puede ocurrir es:



Esta reacción puede ocurrir como parte de la reacción (2).

La amida es por lo general un producto indeseable en la fabricación de ácidos orgánicos. Las tentativas anteriores para llevar a cabo la reacción (2) que proceden satisfactoriamente han sido restringidas en el rendimiento por la tendencia de la reacción (3) a ocurrir al mismo tiempo. Además, en operación normal en sistemas a temperatura ambiente la reacción (2) procede relativamente despacio.

Diversos investigadores han intentado desarrollar métodos para la conversión de sales de amonio en ácidos libres o ésteres.

Filachione y Costello (*Industrial Engineering and Chemistry*, volumen 44, página 2189, 1952) describen un método para la esterificación de lactato de amonio directamente con butanol u otros alcoholes con cuatro o más átomos de carbono. Por ejemplo, una solución de lactato de amonio acuosa y n-butanol fueron cargados en un recipiente de reactor y fueron sometidos a reflujo de 4 a 8 horas de 105 a 145°C. Típicamente durante el curso del proceso discontinuo la temperatura se eleva, al tiempo que el agua se va eliminando despacio, desplazándose la reacción hacia el producto lactato de n-butilo. El amoníaco y los productos acuosos fueron sacados en cabeza junto con el azeótropo de n-butanol-agua. El agente azeótropo heterogéneo fue condensado, la fase alcohólica fue devuelta al reactor, y la fase acuosa fue eliminada con amoníaco disuelto. El procedimiento alcanzó una eliminación de amoníaco de 61 a 92% y una conversión de 49 a 67% a lactato de butilo. Cuando el procedimiento usaba el residuo de las etapas anteriores, sólo fue recuperado parte del residuo. Un subproducto no deseado, que reducía el rendimiento, creció en el sistema. Filachione *et al.* (patente de EE.UU. 2.565.487, 28 de agosto, 1951) también describe este procedimiento de esterificación directo.

Debe ser apreciado que pueden ser usados alcoholes inferiores para la esterificación si el benceno o algún otro agente azeótropo son añadidos a la mezcla. En estos casos, el benceno-agua forman el azeótropo heterogéneo de cabeza que se usa para eliminar el agua para desplazar la reacción.

Este procedimiento no es económico ni práctico debido a la acumulación de productos de reacción secundarios no deseados, tiempos de reacción largos, y rendimientos relativamente pobres. Para el caso con etanol, el agente azeótropo heterogéneo añadido añade complejidad al procedimiento y preocupaciones entorno a la seguridad.

Schulz *et al.* (patente de EE.UU. 2.722.541, 1 de noviembre, 1955) describen el equipo y el procedimiento para hacer reaccionar lactato de amonio con butanol para preparar lactato de butilo. Ellos usan varios reactores contracorrente en serie en vez del reactor individual usado por Filachione *et al.* Sin embargo, no logran significativamente mejores rendimientos o velocidades que Filachione *et al.*

Mercier (patente de EE.UU. 4.100.189, 11 de julio, 1978) describe un procedimiento para la recuperación de ácido acético libre. Este procedimiento comienza con la extracción de ácido acético libre en un disolvente, butilacetato mezclado con n-butanol, que también actuará más tarde como un agente azeótropo para la eliminación del agua. Después de la extracción del disolvente inicial, Mercier extrajo de nuevo el ácido acético libre en amoníaco y generó una solución de acetato de amonio acuosa. Esta solución entonces se descompone termalmente para dar amoníaco y ácido acético en parte de un sistema complejo de columnas y recírculos. La temperatura de descomposición es de 90 a 130°C. La formación de ésteres y la formación de productos de reacción secundarios no se contempla en esta patente.

Walkup *et al.* (patente de EE.UU. 5.071.754, 10 de diciembre, 1991, y patente de EE.UU. 5.252.473, 12 de octubre, 1993) proponen un procedimiento en el que se hace reaccionar lactato de amonio con alcohol en presencia de un exceso estequiométrico de dióxido de carbono gaseoso. Una corriente de gas de cabeza que contiene dióxido de carbono y amoníaco se retira. Una corriente de cola pesada se produce que contiene el éster de lactato. Esto es muy similar a una esterificación directa de lactato de amonio, como se discute en Filachione *et al.* El dióxido de carbono añadido actúa para reducir el tiempo de reacción proporcionando un material ácido para ayudar a producir el ácido láctico libre que puede reaccionar con el alcohol presente. Se reduce el tiempo de reacción de 10 horas a 1 hora. Sin embargo, el rendimiento se mantiene en una conversión global de aproximadamente el 70% respecto al éster. El procedimiento de Walkup preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 160-180°C, con una relación alcohol/ácido de 10:1 a 1:1, y con una presión de dióxido de carbono de 1 a 200 veces la presión atmosférica.

Sterzel *et al.* (patente de EE.UU. 5.453.365, 26 de septiembre de 1995) describen un procedimiento de multietapas para la conversión de sales de ácidos orgánicos en ésteres. La primera etapa implica la adición de bicarbonato de calcio o una especie similar a un ácido láctico produciendo la fermentación para controlar el pH y formar una solución acuosa a granel de sal de calcio del ácido láctico. En la segunda etapa, se añaden amoníaco y dióxido de carbono al caldo para alcanzar un pH de 7 a 13 y hacer precipitar el carbonato de calcio. Esta sal de calcio se elimina por filtración o centrifugación para la reutilización en la fermentación. La solución de lactato de amonio a granel entonces se esterifica directamente con un alcohol. Sin embargo, este procedimiento dio grados significativos de productos no deseados que reducen el rendimiento tal como la lactamida. Por lo tanto, fue añadida una etapa adicional al procedimiento. Esta etapa adicional implicaba desplazar el amoníaco con trialquilamina. La trialquilamina no reacciona con el ácido láctico para formar amidas. El amoníaco se elimina y luego la solución que contiene la trialquilamina de peso molecular bajo y el ácido láctico se hace reaccionar con alcohol para producir el éster.

La patente de Sterzel indica que las reacciones secundarias que reducen el rendimiento encontradas por Filachione, Schulz, Walkup y Sterzel pueden ser evitadas convirtiendo el lactato de amonio en lactato de trialquilamina antes de la esterificación y también antes de la etapa de separación ácido-básica. Sterzel *et al.* entonces eliminan la base del lactato por descomposición termal en la que la trialquilamina de peso molecular bajo se hace hervir en cabeza durante la esterificación. La esterificación en cabeza contiene cuatro componentes - el éster, el alcohol en exceso, el agua, y la trialquilamina.

Datta *et al.* (patente de EE.UU. 5.723.639, 3 de marzo, 1998) describen el uso de membranas de pervaporación para la esterificación para eliminar el agua. También mencionan la esterificación directa de lactato de amonio con etanol. Sin embargo, las velocidades de pervaporación son relativamente bajas, el coste de las membranas es alto, y la temperatura requerida para la descomposición de lactato de amonio es mayor que la de las membranas que están actualmente disponibles.

Dos preguntas que no son contempladas eficazmente en las patentes anteriores son (1) cómo llevar a cabo la eliminación de amoníaco y (2) cómo llevar a cabo la reacción de esterificación en altos niveles de conversión, al tiempo que en ambos casos se reducen al mínimo la formación de productos de reacción secundarios no deseados, y cómo alcanzar esto a altas velocidades para uno o para ambos procedimientos con un equipo relativamente simple. Hay una gran necesidad permanente de mejores procedimientos para producir y recuperar ácidos orgánicos y sus ésteres.

Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para eliminar el amoníaco para producir un ácido orgánico libre, que opcionalmente puede ser acoplado simultáneamente con la producción de un éster del ácido orgánico. El procedimiento comprende al menos tres etapas:

- (a) Un diluyente acuoso, una sal de amonio de un ácido orgánico, y un alcohol se combinan, formándose así una mezcla de alimentación líquida. Preferiblemente la mezcla de alimentación líquida es homogénea a la temperatura de alimentación.
- (b) La mezcla de alimentación se calienta rápidamente (preferiblemente a una velocidad de al menos 10°C/minutos) y opcionalmente se mantiene a una presión suficiente para suprimir la vaporización de al menos una parte del alcohol, y preferiblemente suficiente para suprimir cualquier vaporización sustancial del alcohol de más del 5% p/p, en el que la temperatura de mezcla y la secuencia de tiempo son suficientes para descomponer la sal de amonio del ácido orgánico en el amoníaco y liberar el ácido orgánico simultáneamente eliminando el amoníaco liberado. La "secuencia de temperatura y tiempo" en este contexto significan que la temperatura a la cual la mezcla de alimentación se calienta, y el tiempo para el que es mantenida a aquella temperatura, son suficientes para causar la descomposición deseada de la sal de amonio. Es, desde luego, posible tener una temperatura variable en un período de tiempo relevante, y un perfil no tan constante de temperaturas está incluido en la expresión la "secuencia de temperatura y tiempo" en esta patente. Opcionalmente la temperatura y el tiempo también pueden ser suficientes para causar la reacción de algo del ácido orgánico libre con el alcohol para formar el éster del ácido orgánico. El resultado es la producción de (i) una corriente del producto de vapor que comprenda amoníaco, agua, y alcohol, y (ii) una corriente del producto líquido que comprenda ácido orgánico libre, alcohol, y opcionalmente el éster, en la que de la cantidad total de alcohol en la corriente del producto de vapor y la corriente del producto líquido, al menos aproximadamente el 10% en peso está presente en la corriente del producto líquido.

(c) El ácido orgánico libre y el éster (si el éster está presente) son recuperados de la corriente de producto líquido.

La mezcla de alimentación líquida puede comprender un caldo crudo o parcialmente purificado producido por un procedimiento de fermentación, o de forma alternativa puede contener una sal de amonio de un ácido orgánico de alguna otra fuente.

El calentamiento en la etapa (b) debe ser realizado poniendo en contacto la mezcla de alimentación líquida con una corriente de gas a temperatura elevada, que puede comprender el gas inerte, el vapor de alcohol, o su mezcla. Preferiblemente la relación de masas de la corriente de gas a temperatura elevada frente a la mezcla de alimentación no es mayor que aproximadamente 0,4:1. Especialmente se prefiere que la corriente de gas a temperatura elevada y la mezcla de alimentación fluyan contracorriente entre sí en un recipiente de reacción.

La corriente del producto líquido preferiblemente comprende al menos aproximadamente 1,2 moles de alcohol (por ejemplo, etanol) por moles de ácido láctico, y no más que aproximadamente el 20% en peso de agua.

Una de las ventajas de este procedimiento es su capacidad de recuperar el amoníaco libre. Preferiblemente, la cantidad de amoníaco en la corriente del producto de vapor es igual a al menos aproximadamente el 80% de moles de la cantidad de ión amonio en la alimentación. El amoníaco recuperado de la corriente del producto de vapor puede ser reciclado opcionalmente para uso en la formación de la sal de amonio del ácido orgánico, por ejemplo, en un procedimiento de fermentación.

La cantidad del éster del ácido orgánico en la corriente del producto líquido preferiblemente es igual a al menos aproximadamente el 10% de moles de la cantidad de ácido orgánico en la alimentación. La relación molar de sal de amonio de ácido orgánico al alcohol en la mezcla de alimentación preferiblemente está entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:10.

En una realización de la presente invención, el ácido orgánico se selecciona a partir del grupo que consiste en ácidos mono-, di-, y tri-carboxílicos que tienen 3-8 átomos de carbono. En otra realización, el ácido orgánico se selecciona a partir del grupo que consiste en ácido acético, ácido succínico, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido hidroxiaacético, ácido pirúvico, ácido itacónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido propiónico, ácido beta-hidroxibutírico, y sus mezclas.

El alcohol usado en esta realización de la presente invención preferiblemente es un alcohol alifático que tiene de 1-20 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 1-12 átomos de carbono. Los ejemplos de alcoholes preferidos en este documento son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, i-butanol, pentanol, hexanol, octanol, dodecanol, y sus mezclas. El alcohol actúa para cambiar la solubilidad de amoníaco y reducir el grado de las reacciones secundarias.

En una realización preferida particular de la presente invención, el alcohol es alcohol de etilo (etanol), que puede ser producido naturalmente, y que está fácilmente disponible, y puede producir un éster que es susceptible de purificación por destilación a temperaturas moderadas sin uso de alto vacío.

Puede ser usado un gas inerte para ayudar a sacar el amoníaco desde el recipiente de reacción. En esta realización, el gas puede o ser saturado con el alcohol que es usado en el sistema, o puede tener una humedad del disolvente de alcohol menor que el punto de rocío a la temperatura y la presión del sistema. En este último caso, el gas vehículo puede actuar para eliminar el alcohol de la mezcla descompuesta y ayudar en la producción del producto del ácido orgánico que tiene menores niveles de alcohol o éster. Un ejemplo de esto es el uso de nitrógeno para eliminar el etanol del ácido orgánico, permitiendo la conversión de cualquier éster del ácido orgánico en el ácido libre y eliminando el alcohol resultante. En esta realización, los productos de cola son producidos, en gran parte, sin el éster del ácido orgánico, incluso cuando se usa el alcohol como disolvente.

En otra realización de la presente invención, puede ser usado un flujo de vapor de alcohol en vez de un gas inerte para ayudar a sacar el amoníaco de la esfera de reacción. En esta realización, puede ser introducido el alcohol más convenientemente en la cola del sistema de la columna del reactor como una corriente de vapor que está tanto en una condición sobrecalentada como saturada.

En una realización del procedimiento, la mezcla de alimentación se calienta en la etapa (b) a una temperatura mayor que aproximadamente 100°C, más preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 150-280°C, lo más preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 155-220°C. También se prefiere que la etapa (b) ocurra en un recipiente de reacción y que la presión en el recipiente sea mayor que aproximadamente 689 kPa (100 psig), y menos que aproximadamente 12,4 MPa (1800 psig). Más preferiblemente, la presión en el recipiente está entre aproximadamente 1379-4137 kPa (200-600 psig). Los ejemplos de recipientes de reacción adecuados incluyen columnas de destilación y evaporadores de película descendente. Las columnas de destilación de platos con circuitos de reflujos circulantes calientes en uno o varios de los tubos son un tipo preferido de equipo. Preferiblemente el tiempo de residencia promedio de la mezcla de alimentación en el recipiente de reacción está entre aproximadamente 0,5-30 minutos. Preferiblemente la alimentación líquida no está precalentada antes de la entrada en el recipiente de reacción, pero se

ES 2 267 528 T3

calienta rápidamente después en aquel recipiente. Preferiblemente la velocidad de calentamiento en el recipiente de reacción es de al menos aproximadamente 10°C/minuto.

Es posible usar una pluralidad de reactores en serie. Así, en una realización, la corriente de producto líquido es incorporada en una segunda mezcla de alimentación que se calienta como en la etapa (b), produciéndose así una segunda corriente de producto de vapor que comprende el amoníaco, el agua, y el alcohol, y una segunda corriente de producto líquido que comprende el ácido orgánico libre, el éster, y el alcohol. La segunda corriente del producto líquido puede ser incorporada opcionalmente en una tercera mezcla de alimentación que se calienta como en la etapa (b), produciéndose así una tercera corriente del producto de vapor que comprende el amoníaco, el agua, y el alcohol, y una tercera corriente de producto líquido que comprende el ácido orgánico libre, el éster, y el alcohol. Otras etapas pueden ser añadidas cuando sea necesario.

Una propiedad notable de la presente invención es su capacidad de recuperar el ácido reduciendo al mínimo la degradación de la pureza óptica del ácido. En una realización, la pureza óptica de los productos (el producto del ácido orgánico y el éster del ácido orgánico en la corriente del producto líquido) no es mayor de más del 0,5% de la pureza óptica de la alimentación (la sal de amonio del ácido orgánico en la alimentación).

En una realización particular de la invención, la corriente del producto líquido es alimentada en un recipiente de reactor de flujo de pistón en el que al menos algo del ácido orgánico no reaccionado reacciona con al menos algo del alcohol no reaccionado para formar el éster del ácido orgánico adicional, por el que es producido una mezcla de reacción en equilibrio. Opcionalmente puede ser eliminada una corriente de vapor de la mezcla en equilibrio, corriente de vapor que comprende el éster del ácido orgánico, el alcohol no reaccionado, y agua, y el ácido orgánico no reaccionado recuperado y reciclado al reactor de flujo de pistón.

En otra realización particular, la corriente del producto líquido además comprende una amida del ácido orgánico, y al menos algo de la amida es convertida en un éster del ácido orgánico por la adición de un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico.

En una realización, el modo de transferencia de calor a los reactantes puede ser análogo al que ocurre en una columna de separación por destilación (por ejemplo, una columna empaquetada). En otra realización, el modo de transferencia de calor puede ser análogo al que ocurre en un evaporador (por ejemplo, tubos huecos, ningún empaquetado). En otra realización más, la transferencia de calor puede ocurrir a través de tubos calientes y puede ser facilitada empaquetando dentro de los tubos. En otro, el calentamiento puede ser sobre los intercambiadores de calor externos que son alimentados desde y a las etapas de los platos en una columna de destilación. A esto se le llama un reflujo circulante.

En cualquiera de estas realizaciones del equipo, la presión y la temperatura pueden ser controladas para prevenir la vaporización sustancial del alcohol y del gas vehículo usado para arrastrar el amoníaco de la región de reacción. Sin embargo, es también posible si en cualquiera de estas realizaciones se controla la presión y la temperatura en niveles tal que una cantidad significativa de la vaporización del alcohol ocurra, y el flujo de alcohol vaporizado sea usado para ayudar a arrastrar el amoníaco de la zona de reacción.

Una realización preferida específica en este documento de la invención es un procedimiento para producir ácido láctico y su éster, comprendiendo las etapas de:

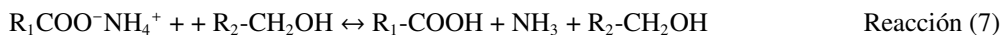
- (a) combinar (i) un caldo de fermentación acuoso que comprende lactato de amonio, y ii) un alcohol alifático que tiene de 1-12 átomos de carbono, formándose así una mezcla de alimentación líquida;
- (b) poner en contacto en el flujo contracorriente la mezcla de alimentación líquida en un recipiente de reacción con una corriente de gas a temperatura elevada que comprende el gas inerte, el vapor de alcohol, o sus mezclas;
- (c) calentar la mezcla de alimentación en el recipiente de reacción a aproximadamente 150-280°C a una presión de aproximadamente 1379-4137 kPa (200-600 psig), en el que el tiempo de residencia promedio de la mezcla de alimentación en el recipiente de reacción es a partir de aproximadamente 0,5-30 minutos, produciéndose así (i) una corriente del producto de vapor que comprende el amoníaco, el agua, y el alcohol, y (ii) una corriente del producto líquido que comprende el ácido láctico libre y el éster de lactato; y
- (d) recuperar el ácido láctico libre y el éster de lactato de la corriente del producto líquido.

En este procedimiento, el calentamiento de la etapa (c) puede ser logrado únicamente por transferencia de calor de la corriente de gas a temperatura elevada a la mezcla de alimentación líquida, o puede ser lograda al menos en parte haciendo pasar la mezcla de alimentación líquida a través de un intercambiador de calor que sea externo al recipiente de reacción.

La presente invención puede alcanzar altos rendimientos del ácido orgánico libre y opcionalmente ésteres del ácido orgánico, con una producción mínima de productos de reacción secundarios no deseados, tales como amidas.

El procedimiento también alcanza altas velocidades y altos grados de liberación de amoníaco libre, que puede ser reciclado para uso en la neutralización durante la fermentación.

En la presente invención, la reacción (3) descrita anteriormente se reduce al mínimo. Además, más que en la reacción (2), la presente invención alcanza una reacción de grado significativo (7), en la cual el alcohol no es consumido en la reacción.



sal de amonio de ácido orgánico + alcohol $\leftrightarrow$ ácido libre + amoníaco + alcohol

En la práctica, en cierta grado las cuatro reacciones (1), (2), (3), y (7) ocurren, pero a tales rendimientos y velocidades que son muy atractivas económicamente.

La presente invención implica la descomposición termal de las sales de amonio de ácidos orgánicos, combinada con la esterificación para formar ésteres del ácido orgánico. El uso de un tiempo de contacto corto y una temperatura bastante alta para obtener la descomposición rápida y sustancialmente completa de la sal de amonio en el amoníaco y el ácido libre son propiedades importantes de una realización del procedimiento.

El método descrito en este documento puede aplicarse a cualquier ácido orgánico que pueda estar presente tal como una sal de amonio. Ácidos orgánicos relativamente altamente volátiles, tales como el ácido acético, que también tienen ésteres volátiles tales como el acetato de etilo, pueden ser producidos en la presente invención controlando la temperatura y la presión del sistema para asegurar la descomposición suficiente y para suprimir también una vaporización excesiva.

La presente invención puede reducir significativamente el coste de producción del ácido láctico y otros ácidos orgánicos comparado con los métodos anteriores del estado de la técnica para producir el ácido libre.

Breve descripción de los dibujos

La figura I es un diagrama de flujo del procedimiento para un procedimiento del ácido orgánico conforme a la presente invención.

Descripción de las realizaciones específicas

Las siguientes definiciones son usadas en esta patente. El “ácido láctico” se refiere al ácido láctico libre monomérico como se encuentra comúnmente en soluciones acuosas diluidas. El “ácido láctico del 88%” y el “ácido láctico comercial” se refieren a un ácido láctico típico disponible en el comercio, que es en realidad una mezcla de ácido láctico monomérico, ácido láctico de dímero lineal o ácido láctico de lactoflo, oligómeros del ácido láctico de cadena corta, agua, y también una pequeña cantidad de ácido láctico de dímero cíclico o lactida. Cuando este ácido láctico se diluye en agua en gran exceso, éste se hidrolizará despacio o se convertirá todo en ácido láctico de la forma monomérica.

La producción de un ácido orgánico tal como el ácido láctico por fermentación es conocida. Una persona experta en la técnica estará familiarizada con los reactivos, el equipo, y las condiciones de proceso adecuadas para tal fermentación. El resultado de la fermentación será un caldo acuoso que comprende el ácido, típicamente en forma de una sal, además de sales inorgánicas, fragmentos de proteína, restos de azúcar, otros ácidos orgánicos y alcoholes, cetonas, e iones metálicos. El caldo puede ser purificado, por ejemplo, por filtración, para eliminar algunas de las impurezas, y también puede ser concentrado.

La presente invención proporciona medios para recuperar el ácido orgánico y/o su éster del caldo purificado. Sin embargo, debe ser entendido que la presente invención no está limitada para usarse junto con la fermentación, tampoco está limitada para usarse con el caldo que ha sido purificado y/o concentrado.

Se muestra una realización de un procedimiento de la presente invención esquemáticamente en la Figura 1.

La sal de amonio concentrada a granel del ácido orgánico y el alcohol se mezclan y opcionalmente se calientan al punto de burbuja y se alimentan como la corriente 3 en el recipiente del reactor de separación 4. Opcionalmente, también son usados un diluyente no miscible en alcohol o disolvente que no sea reactivo, tal como cloroformo o metil-isobutilcetona. El recipiente 4 puede ser, por ejemplo, un evaporador con flujo de gas de separación contracorriente o a corriente o una columna de destilación con calentamiento de interetapa. La transferencia de masas debe ser lo suficientemente rápida para que el amoníaco sea transferido a la fase de vapor. Las temperaturas deben ser suficientes para una descomposición rápida de la sal de amonio.

El recipiente del reactor separador 4 puede incluir opcionalmente el relleno 6 y el calentador de camisa 8. El calentador de camisa 8 puede ser sustituido por reflujo circundante con calentamiento. El relleno 6 puede ser sustituido por platos o puede no haber ningún relleno en absoluto. En el caso de ningún relleno, la transferencia de masas

ES 2 267 528 T3

adecuada ocurre debido a la operación en un modo de evaporación en el que el líquido agota las paredes de los tubos en el recipiente 4 y el vapor y los gases viajan a la región central de los tubos.

En una realización particular, el recipiente 4 es un evaporador de película descendente modificada en el que los tubos de evaporación son rellenados por el relleno para realzar la transferencia de masas. El diámetro del tubo preferiblemente es de aproximadamente 0,5 (0,0127 m) a 3 pulgadas (0,0762 m), los tubos son calentados con el vapor u otro fluido que transfiera calor en el lado externo, y son rellenados con un relleno de destilación adecuado en el interior. Los ejemplos de rellenos adecuados incluyen perlas, anillos, otros rellenos aleatorios de una dimensión nominal de 0,05 (0,0013 m) a 0,5 (0,0127 m) pulgadas, relleno de hoja estructurado (por ejemplo Koch Flexipac®), y el relleno de cable enrollado (por ejemplo, el relleno de Goodloe®).

En el fondo del recipiente 4 opcionalmente se alimenta una corriente de gas inerte caliente seco 1, o una corriente de vapor de alcohol caliente saturada o seca sobrecalentada 2, o una combinación de ambas. La velocidad y el grado de esta alimentación depende del diseño exacto del recipiente 4. Si se calienta menos en el recipiente 4, entonces puede ser suministrado calor adicional mediante estas corrientes.

Opcionalmente puede ser añadido un catalizador básico para aumentar la velocidad de esterificación.

Del fondo del recipiente 4 se elimina una corriente del producto líquido 7 que contiene el alcohol, el ácido orgánico libre, opcionalmente algunos componentes no volátiles distintos del éster presentes en la solución de alimentación, y algo del gas inerte opcional que puede ser disuelto en la corriente 7. Alguna cantidad del éster será producida por lo general, pero si se desea tener una producción del éster sustancial, las condiciones del proceso tendrán que ser ajustadas (por ejemplo, aumentar el tiempo de residencia y/o la temperatura).

De la cabeza del recipiente 4 se retira una corriente de vapor 5 que contiene el alcohol, el agua, el amoníaco, las impurezas volátiles presente en la alimentación, y opcionalmente el gas inerte. Esta corriente 5 entonces se trata en cualquiera de una variedad de formas evidentes para cualquier experto en la técnica para recuperar el amoníaco de los otros componentes presentes. Mediante un ejemplo, el alcohol podría ser condensado en el condensador 9 y el amoníaco podría ser recuperado como el vapor de cabeza 10 del receptor de alcohol 11, mientras que el alcohol condensado 12 además es tratado para separar el amoníaco residual disuelto allí.

Opcionalmente puede haber más que un tal reactor 4 operado en serie, en el que la corriente del producto de cola 7 del primer reactor se vuelve la corriente de alimentación 3 en un segundo reactor similar al primero.

En una realización específica de la invención, el etanol (seco o del 94% p/p) y el lactato de amonio concentrado (del 70-95% p/p en agua) se mezclan con cuidado para dar una mezcla de alimentación 3 que contiene lactato de amonio del 10 al 25% en etanol con niveles relativamente bajos de agua, opcionalmente precalentada, y alimentada a la cabeza de una columna de separación rellena 4 funcionando a 155-220°C. Las temperaturas deben ser lo bastante calientes para obtener la liberación del amoníaco, pero lo bastante bajas para evitar la descomposición del ácido láctico.

El gas nitrógeno caliente 1 es alimentado a la cola del reactor de separación 4 en una relación de masas de 0,0 a aproximadamente 0,4 a la corriente de alimentación 3. La columna 4 preferiblemente se opera a una presión que suprime la vaporización sustancial del alcohol. Esto es muy importante dado que el alcohol (por ejemplo, el etanol) ayuda a la descomposición, parece, previniendo la formación de oligómeros y materiales viscosos y ácidos, y también afecta a las solubilidades. Un ejemplo de un intervalo de presión adecuado está entre aproximadamente 1379 (200) y aproximadamente 4137 kPa (600 psig).

El gas nitrógeno caliente fluye por encima de la columna y viaja al condensador de cabeza 9. Esta corriente de cabeza contiene amoníaco, etanol, agua, y nitrógeno. Los componentes son separados por técnicas conocidas en la técnica, a presión elevada o a presiones inferiores.

El líquido viaja hacia abajo en la columna. El producto de cola 7 es una mezcla de etanol, agua, ácido láctico, lactato de etilo, y algún amoníaco. Bajos niveles de lactamida pueden o no estar presentes también.

La entrada de calor y la presión en la columna 4 son controladas de modo que la cantidad de etanol en el condensado de cabeza pueda ser variada. La alta temperatura da una liberación de amoníaco rápida. El etanol sirve para reaccionar con el ácido láctico y también para disminuir la solubilidad del nitrógeno y del amoníaco en la corriente líquida.

Obsérvese que puede ser usado cualquier alcohol en este reactor. Para pesos moleculares más altos, alcoholes menos volátiles (por ejemplo un peso molecular superior a aproximadamente 100 gramos/mol), el índice de flujo del gas de separación inerte debe aumentarse para extraer el amoníaco. Para alcoholes de pesos moleculares inferiores (por ejemplo, un peso molecular por debajo de aproximadamente 100 gramos/mol), el alcohol o el gas inerte pueden actuar para extraer el amoníaco del sistema. Esta opción depende en parte de la opción de temperatura y presión del sistema. Una temperatura de funcionamiento adecuada es escogida para el ácido orgánico particular y luego la presión y la opción del gas de separación deben ser ajustados para alcanzar el funcionamiento deseado.

La invención además puede ser entendida a partir de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Un reactor separador-conector vertical fue construido. Era de acero inoxidable de 3/8 pulgadas (0,009 m) de OD, y estaba relleno con 0,3 m (12 pulgadas) de profundidad de un relleno de transferencia de masa de gasa de acero inoxidable ProPak 316. Una alimentación líquida continua fue introducida a la cabeza de la columna a 1,0 ml/minutos utilizando una bomba de dosificación de alta presión. El tiempo de residencia del reactor para el líquido en el relleno, según se estimó, estaba en el intervalo de 25 a 50 segundos, dependiendo del líquido y de los índices de flujo de vapor, que dependen de las velocidades de alimentación, la velocidad del gas inerte, la temperatura del sistema, y la presión del sistema.

La alimentación líquida a la cabeza de la columna contenía los componentes siguientes: 48 gramos de lactato de amonio del 80% obtenido de Pflautz y Bauer y 356 gramos de etanol anhidro. A la sección inferior de la columna de separación fue introducido un gas de nitrógeno caliente a 150°C y un índice de flujo de 0,16 gramos/minuto. Las paredes de la columna fueron calentadas en dos secciones, cada una controlada utilizando una sonda de termopar unida a la superficie externa de la columna. La columna fue aislada con 0,05 m (2 pulgadas) de aislamiento de fibra de vidrio. Las secciones superior e inferior fueron calentadas con una fuente de voltaje constante real, constante para dar una carga de entrada de calor constante. La temperatura consiguiente fue observada. El vapor de cabeza fue retirado y condensado en un condensador enfriado por agua que funcionaba a 16°C. Los gases no condensados fueron pasados entonces a una línea de vapor de cabeza por delante de un manómetro y una válvula de retorno a una trampa ácida. La trampa ácida contenía ácido sulfúrico 0,5 M en agua que fue usada para capturar cualquier amoníaco que no se disolvió en el etanol condensado. Los gases de salida de la trampa ácida fueron pasados entonces a una válvula de descompresión y a un flujómetro de gas. La presión del sistema fue regulada a 1034 kPa (150 psig). La temperatura del gas de entrada de nitrógeno caliente fue ajustada a 152°C.

El condensado de cabeza, los productos de cola líquidos, la alimentación, y el licor de la trampa fueron analizados todos respecto al nivel de amoníaco. Fue encontrado que el grado de conversión de descomposición del lactato de amonio en la alimentación en amoníaco libre de tres ciclos era menor del 10% por regla general.

Esto muestra que si la temperatura es demasiado baja, entonces la descomposición no procede fácilmente en este equipo de reactor separador.

Ejemplo 2

El ensayo del reactor separador del Ejemplo 1 fue repetido con una presión de sistema más alta de 1117 kPa (162 psig). La temperatura de vapor de cabeza fue observada y era de 152 a 155°C. La misma composición de alimentación, velocidad de alimentación, y velocidad de nitrógeno fueron usadas. Aproximadamente el 67% del total de masa presente en la corriente de la alimentación terminaron en el condensado. Un total del 43,7% del amoníaco presente en la alimentación fue recogido en la trampa y el condensado. La temperatura de entrada del nitrógeno fue ajustada a 151°C.

Ejemplo 3

El ensayo del reactor separador del Ejemplo 2 fue repetido con una presión del sistema de 1117 kPa (162 psig). Se redujo la carga de calor a las paredes del reactor. La temperatura del vapor de cabeza fue de 101°C y la fracción de la masa de alimentación que terminaba como condensado estaba en el promedio del 23% del total de la masa de alimentación. Un total del 20,9% del amoníaco presente en la alimentación fue recogido en la trampa y el condensado. Esto indica que con el separador-reactor usado, la temperatura del vapor es importante para determinar el grado de conversión. La temperatura de entrada del nitrógeno fue ajustada a 142°C. El suministro del calor suficiente a la camisa del descomponedor-reactor es necesario para obtener una buena descomposición como fue obtenida en el Ejemplo 2.

Ejemplo 4

Una alimentación nueva fue preparada haciendo reaccionar ácido láctico del 88% con amoníaco acuoso equimolar del 28%. El calor de reacción aumentó la temperatura por encima de la temperatura ambiente. La mezcla fue entonces sometida a reflujo con cuidado para asegurar que todo el dímero y el ácido láctico oligomérico eran convertidos en lactato de amonio monomérico. El lactato de amonio resultante contenía niveles significativos de lactamida. Del nitrógeno total presente en la alimentación, el 10,4% estaba presente como lactamida. La mezcla fue concentrada y ajustada para dar una solución de lactato de amonio del 84% en p/p en agua.

Esta alimentación fue mezclada con etanol del 90%, metanol del 5%, e isopropanol del 5% para producir una solución que tenía una concentración de 1,2 moles/litro de lactato de amonio. Un total de 182,6 gramos de esta alimentación fue alimentado continuamente durante un período de 3,5 horas al reactor separador. Un total de 62,4 gramos del condensado fueron recogidos y 120,2 gramos del líquido de salida de la cola del reactor. La presión del sistema fue de 1517 kPa (220 psig) y la temperatura del vapor de cabeza fue de 154°C. La temperatura de alimentación del nitrógeno fue puesta a 169°C.

ES 2 267 528 T3

Un total del 56,8% del amoníaco presente en la alimentación fue eliminado en el condensado de cabeza y las corrientes de la trampa. Hubo poco o ningún aumento de la masa total de la lactamida presente en la cola comparando con la presente en la alimentación.

- 5 Los productos de cola contenían 0,94% en p/p del amoníaco libre. La alimentación contenía 1,83% en p/p del amoníaco libre.

Ejemplo 5

- 10 El ejemplo 4 fue repetido con etanol puro en vez de etanol del 90%, metanol del 5% e isopropanol del 5%. Fueron obtenidos resultados similares a los del Ejemplo 4.

Ejemplo 6

- 15 El ejemplo 4 fue repetido con una mezcla de alimentación que era de 0,8 moles/litro de lactato de amonio y 0,4 moles/litro de ácido láctico libre. Esto fue para determinar si la presencia de ácido láctico libre tendía a reducir la velocidad de eliminación del amoníaco o la descomposición comparando con el Ejemplo 4. Las temperaturas e índices de flujo fueron similares pero la temperatura de vapor promedio ahora era de 158°C en vez de 154°C. Un total de 190,4 gramos de alimentación fueron alimentados, y 59,0 gramos de condensado de cabeza y 131,4 gramos de cola fueron
20 recogidos. Del nitrógeno total en la alimentación, sólo el 30,7% fue eliminado en este ciclo de descomposición.

Ejemplo 7

- 25 El ejemplo 6 fue repetido con una mezcla de alimentación que era de 0,4 moles/litro de lactato de amonio y de 0,8 moles/litro de ácido láctico libre. Esto era para determinar si la presencia de ácido láctico libre tendía a reducir la velocidad de eliminación del amoníaco o la descomposición comparando con los Ejemplos 4 y 6. Las temperaturas e índices de flujo eran similares pero la temperatura de vapor promedio era ahora de 163°C en vez de 154°C y 158°C como en los dos ejemplos de comparación. Un total de 189,5 gramos de alimentación fueron alimentados, y 58,7 gramos de condensado de cabeza y 130,8 gramos de cola fueron recogidos. Del nitrógeno total en la alimentación,
30 sólo el 20,4% fue eliminado en este ciclo de descomposición.

Este ejemplo muestra que la presencia de ácido láctico tiende a hacer la eliminación de amoníaco libre más difícil comparando con la presencia de lactato de amonio. Por lo tanto, un procedimiento que puede convertir el ácido láctico libre en lactato de etilo o en otras especies tenderá a realzar la eliminación de amoníaco del sistema.

Ejemplo 8

- Este ejemplo implicaba una secuencia que mostraba el efecto de reacción-separación repetido. La presión del sistema en el reactor-separador fue aumentada de 1,65 MPa (220 psig) a 2,44 MPa (340 psig) para alcanzar una temperatura de 180 a 185°C en la zona del reactor. La alimentación era de 1,2 M de lactato de amonio al primer experimento (ejemplo 8a). Los productos de cola del ejemplo 8a, 37,0 gramos, fueron usados como alimentación del ejemplo 8b, con 31,8 gramos de etanol añadido, para hacer una alimentación total para el ejemplo 8b de 68,8 gramos. Los productos de cola del ejemplo 8b, 47,8 gramos, fueron usados como alimentación del ejemplo 8c, con 18,1 gramos de etanol añadido. La temperatura del gas nitrógeno en cada caso fue ajustada a 180°C. La temperatura del vapor de
45 cabeza en cada caso era de 171 a 173°C.

En la tabla siguiente, "FD" se refiere a la alimentación, "BT" se refiere a los productos de cola, "OV" se refiere a los de cabeza, y "TR" se refiere a la trampa. El número que aparece después de estas abreviaturas se refiere al ejemplo.

50	Corriente	FD8a	BT8a	OV8a	TR8a
	Masa, gramos	73,0	37,0	36,1	13,7
55	NH ₃ libre, mmoles	75,1	14,0	77,6	6,43
	Lactamida, mmoles	12,6	21,0	0,0	0,0
60	Corriente	FD8b	BT8b	OV8b	TR8b
	Masa, gramos	68,8	47,8	20,0	18,1
	NH ₃ libre, mmoles	13,07	3,39	4,51	1,90
65	Lactamida mmoles	17,5	14,0	0,0	0,0

ES 2 267 528 T3

(Continuación)

Corriente	FD8c	BT8c	OV8c	TR8c
Masa, gramos	65,9	31,4	34,5	33,0
NH ₃ libre, mmoles	3,18	1,01	1,48	0,46
Lactamida, mmoles	17,4	16,7	0,7	0,0

Obsérvese que FD8a contenía 75,11 mmoles de NH₃, mientras que la corriente BT8c tenía 1,01 mmoles de NH₃. Esto muestra que el 98,6% del amoníaco libre fue eliminado en este tres procedimiento de la etapa. Obsérvese que el nivel de lactamida puede haber aumentado algo, sin embargo había una dispersión considerable en el método analítico para lactamida. De hecho, la cantidad total de lactamida pareció disminuir en cada uno de los ejemplos 8b y 8c. Si ésta aumentaba, era sólo por una cantidad relativamente pequeña. Esto refleja una de las ventajas de esta invención, que reduce los niveles de subproductos no deseados. Esto ocurre por el uso de un equipo de transferencia de masas diseñado con detalle.

La corriente de alimentación en el Ejemplo 8a y la corriente de los productos de cola fueron analizadas respecto a la fracción del ácido D-láctico respecto al láctico total por un ensayo enzimático. El resultado mostró que el grado de racemización aumentó en 0,31% para los tres pasos del reactor-descomponedor.

El análisis cromatográfico de los productos de los tres pasos sucesivo mostraron que en cada paso aproximadamente el 5% de moles totales de ácido láctico fue convertido en lactato de etilo.

Corriente	Relación de lactato de etilo en moles respecto a los moles totales de lactato de etilo y ácido láctico
Solución de alimentación respecto al Ejemplo 8a	0,0%
Análisis promedio después del Ejemplo 8a	5,4%
Análisis promedio después del Ejemplo 8b	9,8%
Análisis promedio después del Ejemplo 8c	14,6%

Ejemplo 9

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 8a en que fue usado un lactato de amonio recién preparado. En ambos casos el lactato de amonio fue preparado mezclando hidróxido de amonio del 30% con ácido láctico, del 50% o del 88%. La mezcla entonces fue calentada con cuidado para permitir la conversión del ácido láctico dímero y lactato de amonio dímero a lactato de amonio monómero. Si este calentamiento se hace demasiado rápidamente, algo del amoníaco puede irse antes de que el dímero sea convertido. El caldo del lactato de amonio entonces fue concentrado. La concentración final para este ejemplo era algo más alta que en el caso del ejemplo 8a.

La operación fue a 1517 (220 psig) como en el ejemplo 8a.

El caldo del lactato de amonio para este ejemplo fue analizado y contenía amoníaco del 15,5%, (que era equimolar con el ácido láctico del 81-82%), y el 2,2% de lactamida. Esta alimentación contenía más probablemente lactoil-lactato de amonio así como lactato de amonio.

El nivel de lactamida en esta mezcla era similar al de las mezclas menos concentradas. Esto sugiere que la formación de lactamida ocurre cuando el hidróxido de amonio del 30% se mezcla en ácido láctico del 50% o del 88%.

El caldo de lactato de amonio concentrado fue mezclado con etanol como siempre para formar una mezcla que estaba cerca del lactato de amonio del 10% en p/p en etanol, y se alimentó al reactor separador.

ES 2 267 528 T3

Este ejemplo fue operado con ajustes del calentador casi idénticos en los ejemplos 8a, 8b, y 8c. Sin embargo, para este ejemplo, hubo un nivel sustancialmente más alto de cabeza y menos de cola (56 gramos de productos de cola y 153 gramos de cabeza). Esto puede haber sido debido a un contenido de agua inferior en la alimentación. Se requiere menos calor latente para la evaporación de etanol que para el agua, y así una entrada de calor dada evaporará más etanol que agua.

A pesar de estas diferencias. El 91% de la masa de amoníaco libre fue eliminado en la cabeza. La masa total de lactamida estaba esencialmente inalterada durante la descomposición (4,85 gramos de entrada y 4,90 gramos de salida). La trampa contenía 3% del amoníaco presente total en la alimentación.

Ejemplo 10

Este ejemplo usaba algo de alimentación extra que había sido preparada para el ejemplo 8a. Las alimentaciones en los ejemplos 8a y 10 fueron así idénticas. En este ejemplo 10, no fue observada ninguna formación de lactamida. Este ejemplo fue operado a 2344 kPa (340 psig) y 179-182°C. Los ajustes de calor fueron reducidos muy ligeramente desde los primeros ciclos. Había en este ciclo sólo una pequeña cantidad de condensado de cabeza, 11,6 gramos, comparado con 111,3 gramos del residuo de cola. Los productos de cola contenían el 10% del amoníaco total alimentado al sistema, así el 90% fue eliminado en la cabeza. Para este ejemplo, sin embargo, el pequeño volumen de condensado condujo a la carga de amoníaco adicional en la trampa. Parece que la trampa se volvió saturada con amoníaco y luego la mayoría del amoníaco fue perdido en la línea de ventilación. En total, el 23% del amoníaco fue recogido en la trampa, y al parecer el 58% del amoníaco fue perdido en la ventilación del sistema.

El ejemplo 9 y este ejemplo confirman los resultados vistos para el ejemplo 8a, que la eliminación del 90% de amoníaco puede ser alcanzada a partir de la reacción alimentada en un solo paso de un reactor separador a corto tiempo. También se muestra que no hay ningún aumento apreciable de los niveles de lactamida durante este tiempo de reacción. Este ejemplo muestra que el sistema puede ser operado a bajas velocidades de etanol de cabeza.

Ejemplo 11

En este ejemplo, las condiciones fueron similares a las del Ejemplo 2, aunque hubo una perturbación de temperaturas en el equipo. Las temperaturas alcanzó como mucho los 240°C. Fueron producidos altos niveles de lactato de etilo. Los productos de cola de este ejemplo contenían: 540 gramos/litro de ácido láctico libre, 270 gramos/litro de lactato de etilo, y 70 gramos/litro de lactamida. Esto muestra que hasta con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 50 segundos, puede ser producido fácilmente el lactato de etilo.

Ejemplo 12

Conversión de ácido láctico y etanol desde el descomponedor

Típicamente en los experimentos anteriores los inventores observaron en todas partes de 1/20 a 1/4 del ácido láctico convertido en lactato de etilo. Los datos cinéticos de la conversión de ácido láctico del 85% y etanol en lactato de etilo son presentados por Troupe y DiMilla, (1957, Industrial and Engineering Chemistry, Volumen 49, N°. 5, páginas 847). Estos datos pueden ser ajustados en un modelo cinético apropiado y luego ser usados para predecir velocidades de esterificación a temperaturas diferentes y niveles de catalizador. La extrapolación de estos datos, desarrollados para la conversión catalizada del ácido fuerte de 20 a 100°C, a la situación del ácido láctico débil como catalizador con etanol a 180°C, indica que se requieren 3,5 minutos para alcanzar un 90% de rendimiento respecto al equilibrio de reacción de las condiciones especificadas iniciales. Obsérvese que esta reacción se cataliza por el ácido láctico libre. Cuando la concentración del ácido láctico disminuye debido a la formación de lactato de etilo, la velocidad de esterificación disminuye cuando hay menos catalizador. Esta predicción está de acuerdo con la conversión medida de los investigadores del 5% del ácido láctico en un tiempo de residencia de 20-40 segundos en la unidad de reactor-separador de los investigadores.

Ejemplo 13

Este ejemplo muestra que también se puede influir en esta reacción en otra dirección, y aunque algún lactato de etilo sea producido en la sección superior del reactor, en la sección inferior durante este ciclo se encuentra que el gas nitrógeno caliente seco admitido en el fondo de la columna actuaba para quitar cualquier etanol presente. Esto conduce a la reacción inversa, es decir, la hidrólisis de cualquier lactato de etilo presente para liberar el ácido láctico.

La alimentación en este ciclo contenía lactato de amonio del 23% en p/p, proporcionado como una solución acuosa del 90% en p/p y luego se disolvió en etanol para formar una mezcla homogénea. En este ciclo fue alcanzada una eliminación de más del 93% de amoníaco y los productos de cola contenían lo siguiente:

55,8% en p/p de ácido láctico

2,35% en p/p de lactato de etilo

Dímero láctico, etanol residual, agua, lactamida, y amoníaco - equilibrio

ES 2 267 528 T3

Los inventores así han visto que comparado con algunos de sus otros ciclos, se ha reducido la formación de lactato de etilo drásticamente, mientras que al mismo tiempo se produce un producto más concentrado.

Ejemplo 14

5

El producto del reactor-descomponedor puede ser mantenido en un reactor de flujo de pistón para la conversión del ácido láctico no reaccionado para formar una mezcla de equilibrio. Esta mezcla entonces puede ser llevada a un tambor flash y lactato de etilo, etanol, y agua tomada de la cabeza. El ácido láctico no reaccionado puede ser reciclado al reactor de flujo de pistón junto con la mezcla de lactato de amonio-etanol-lactato de etilo recién descompuesta.

10

El sistema no necesita ningún catalizador añadido dado que el ácido láctico libre actúa como catalizador. Esto tiene la ventaja de que la refrigeración rápida en la unidad de destello dejará disminuir la temperatura a 120°C o menos, esencialmente parando cualquier reacción.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un ácido orgánico, comprendiendo las etapas de:

- (a) combinar un diluyente acuoso, una sal de amonio de un ácido orgánico, y un alcohol, formándose así una mezcla de alimentación líquida;
- (b) calentar la mezcla de alimentación en un recipiente de reacción a una temperatura y durante un tiempo suficiente para descomponer la sal de amonio del ácido orgánico en amoníaco y el ácido orgánico libre mientras se mantiene dicha mezcla a una presión suficiente para suprimir la vaporización de al menos una parte del alcohol y poner en contacto la mezcla de alimentación líquida con una corriente de gas a temperatura elevada que comprende el gas inerte, o el vapor de alcohol o sus mezclas; eliminando el amoníaco, produciéndose así (i) una corriente del producto de vapor que comprende amoníaco, agua, y alcohol, y (ii) una corriente del producto líquido que comprende el ácido orgánico libre y el alcohol, en el que la cantidad total de alcohol en la corriente del producto de vapor y la corriente del producto líquido, al menos aproximadamente el 10% en peso, está presente en la corriente del producto líquido, en el que el tiempo de residencia promedio de la mezcla de alimentación en el recipiente de reacción está entre 0,5-30 minutos; y
- (c) recuperar el ácido orgánico libre de la corriente del producto líquido.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla se mantiene en la etapa (b) a una temperatura y durante un tiempo suficiente para reaccionar al menos algo del ácido orgánico libre con el alcohol para formar un éster del ácido orgánico, éster que está presente en la corriente del producto líquido y que se recupera opcionalmente en la etapa (c).

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión en la etapa (b) es suficiente para suprimir cualquier vaporización de alcohol de más del 5% en peso.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión en la etapa (b) es mayor que 689 kPa (100 psig).

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de gas es una corriente de gas a temperatura elevada que al menos en parte realiza el calentamiento en la etapa (b) poniendo en contacto la mezcla de alimentación líquida.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de gas es una corriente de gas a temperatura elevada que realiza el calentamiento en la etapa (b) poniendo en contacto la mezcla de alimentación líquida.

7. El procedimiento de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que la relación de masas de la corriente de gas a temperatura elevada en la mezcla de alimentación no es mayor que 0,4:1.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de amoníaco en la corriente del producto de vapor es igual a al menos 80% de moles de la cantidad de amonio en la alimentación.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad del éster del ácido orgánico en la corriente del producto líquido es igual a al menos el 10% en moles de la cantidad del ácido orgánico en la alimentación.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar de sal de amonio de ácido orgánico respecto al alcohol en la mezcla de alimentación está entre 1:1 y 1:10.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de alimentación líquida comprende un caldo crudo o parcialmente purificado producido por un procedimiento de fermentación.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico se selecciona a partir del grupo que consiste en ácidos mono-, di-, y tri-carboxílicos que tienen 3-8 átomos de carbono.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico se selecciona a partir del grupo que consiste en:

ácido acético, ácido succínico, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido hidroxiaacético, ácido pirúvico, ácido itacónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido propiónico, ácido beta-hidroxibutírico y sus mezclas.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el alcohol es un alcohol alifático que tiene de 1-20 átomos de carbono.

ES 2 267 528 T3

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el alcohol se selecciona a partir del grupo que consiste en: metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, i-butanol, pentanol, hexanol, octanol, dodecanol, y sus mezclas.

5 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de alimentación se calienta en la etapa (b) a una temperatura mayor que 100°C.

10 17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) ocurre en un recipiente de reacción seleccionado a partir del grupo que consiste en una columna de destilación y un evaporador de película descendente.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el recipiente de reacción es una columna de destilación de platos con circuitos de reflujo circulantes calentados en uno o más de los platos.

15 19. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la alimentación líquida no se precalienta antes de entrar en el recipiente de reacción, pero que después se calienta en aquel recipiente a una velocidad de al menos 10°C/minutos.

20. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que al menos algún éster del ácido orgánico se elimina del recipiente de reacción en la corriente del producto de vapor.

20 21. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el amoníaco también se elimina del recipiente de reacción por extracción.

22. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el éster se elimina del recipiente de reacción por extracción.

25 23. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente del producto líquido se incorpora en una segunda mezcla de alimentación que se calienta como en la etapa (b), produciéndose así una segunda corriente del producto de vapor que comprende amoníaco, agua, y alcohol, y una segunda corriente del producto líquido que comprende ácido orgánico libre, éster, y alcohol.

30 24. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que un catalizador básico es añadido a la mezcla de alimentación.

35 25. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la corriente del producto líquido es alimentada a un recipiente del reactor de flujo de pistón en el que al menos algo del ácido orgánico no reaccionado reacciona con al menos algo del alcohol no reaccionado para formar un éster del ácido orgánico adicional, por el cual una mezcla de reacción de equilibrio es producida.

40 26. El procedimiento de la reivindicación 25, en el que una corriente de vapor es eliminada de la mezcla de equilibrio, corriente de vapor que comprende el éster del ácido orgánico, un alcohol no reaccionado, y agua, y en el que el ácido orgánico no reaccionado es recuperado y reciclado en el reactor de flujo de pistón.

45 27. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente del producto líquido además comprende una amida del ácido orgánico, y al menos algo de la amida es convertida en el éster del ácido orgánico por la adición de un ácido mineral.

28. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de alimentación líquida comprende además un disolvente no alcohólico.

29. El procedimiento de la reivindicación 1 para producir ácido láctico y su éster, comprendiendo las etapas de:

50 (a) combinar (i) un caldo de fermentación acuoso que comprende lactato de amonio y (ii) un alcohol alifático que tiene de 1-12 átomos de carbono, formándose así una mezcla de alimentación líquida;

55 (b) poner en contacto en el flujo contracorriente la mezcla de alimentación líquida en un recipiente de reacción con una corriente de gas a temperatura elevada que comprende el gas inerte o el vapor de alcohol o una de sus mezclas;

60 (c) calentar la mezcla de alimentación en un recipiente de reacción a 150-280°C a una presión de 1379-4137 kPa (200-600 psig), en el que el tiempo de residencia promedio de la mezcla de alimentación en el recipiente de reacción es a partir de 0,5-30 minutos, produciéndose así (i) una corriente del producto de vapor que comprende amoníaco, agua, y alcohol, y (ii) una corriente del producto líquido que comprende ácido láctico libre y éster de lactato; y

65 (d) recuperar el ácido láctico libre y el éster de lactato de la corriente del producto líquido.

30. El procedimiento de la reivindicación 29, en el que el calentamiento de la etapa (c) es logrado únicamente por la transferencia de calor desde la corriente de gas a temperatura elevada a la mezcla de alimentación líquida.

ES 2 267 528 T3

31. El procedimiento de la reivindicación 29, en el que el calentamiento de la etapa (c) es logrado al menos en parte haciendo pasar la mezcla de alimentación líquida a través de un intercambiador de calor que es externo al recipiente de reacción.

- 5 32. El procedimiento de la reivindicación 29, en el que la alimentación líquida no se precalienta antes de la entrada al recipiente de reacción, pero que después se calienta en aquel recipiente a una velocidad de al menos $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

