



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015023475-5 B1



(22) Data do Depósito: 14/03/2014

(45) Data de Concessão: 15/12/2020

(54) Título: MÉTODO PARA RECUPERAR UMA COMPOSIÇÃO ENRIQUECIDA EM ÁCIDO 3-HIDROXIPROPIÔNICO

(51) Int.Cl.: C07C 53/122; C07C 51/42; C07C 51/44; C07C 51/41; C12P 7/42.

(30) Prioridade Unionista: 15/03/2013 US 61/793687.

(73) Titular(es): CARGILL, INCORPORATED.

(72) Inventor(es): TIMOTHY WALTER ABRAHAM; ERIK ALLEN; ERIC CHRISTOPHER BOHNERT; CHRISTOPHER LAWRENCE FRANK; JOHN J. HAHN; PARASKEVAS TSOBANAKIS.

(86) Pedido PCT: PCT US2014028793 de 14/03/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/144400 de 18/09/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/09/2015

(57) Resumo: MÉTODO PARA RECUPERAR UMA COMPOSIÇÃO ENRIQUECIDA EM ÁCIDO 3-HIDROXIPROPIÔNICO A presente invenção se refere a um método para a recuperação de uma composição enriquecida em ácido 3-hidroxipropiônico que compreende as etapas de: fornecer o caldo de fermentação, acidificar o caldo de fermentação, reduzir a concentração total de íons de sulfato e íons de fosfato da solução aquosa resultante para produzir uma solução aquosa com teor de íons reduzido, destilar a solução aquosa com teor de íons reduzido resultante e recuperar o produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico resultante.

MÉTODO PARA RECUPERAR UMA COMPOSIÇÃO ENRIQUECIDA EM ÁCIDO 3-HIDROXIPROPIÔNICO

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se à recuperação de ácido 3-hidroxipropiônico da mesma a partir de um caldo de fermentação. Mais especificamente, a presente invenção refere-se à recuperação de ácido 3-hidroxipropiônico a partir de um caldo de fermentação por etapas de processamento.

Antecedentes da invenção

[0002] Monômeros de ácido hidróxi carboxílico são úteis em muitas aplicações, e podem ser preparados por inúmeras vias. Um método de fabricação inclui o uso de fermentação, que pode produzir uma série de produtos de fermentação, dependendo do organismo de fermentação selecionado e de outros fatores. Consulte, por exemplo, Patente US nº 8.337.663.

Sumário da invenção

[0003] O ácido 3-hidroxipropiônico ("3HP") em particular é um material desejado que é útil para muitas aplicações industriais. Foi descoberto que a recuperação eficiente de 3HP em concentrações e pureza desejadas que é adequada para certas aplicações industriais é um desafio. Em particular, as etapas do processo destinadas a recuperar eficientemente 3HP podem resultar em soluções de recuperação que ou não contêm uma concentração adequada de 3HP para o uso em um processo subsequente, ou podem levar à introdução de impurezas indesejáveis. Por exemplo, é um desafio recuperar 3HP em concentrações desejadas sem desidratação do 3HP para formar o ácido acrílico, em concentrações indesejáveis. Este é particularmente o caso quando se recupera 3HP em uma escala comercialmente viável. Separações e sistemas que são adequados para uso em bancada do laboratório podem não ser viáveis para uso em níveis de produção comercial, e a introdução de técnicas diferentes em escala aumentada introduz novos desafios e resultados

inesperados. A presente invenção fornece um processo vantajoso para a recuperação de 3HP.

[0004] Especificamente, um método é fornecido para a recuperação de uma composição enriquecida em ácido 3-hidroxipropiônico a partir de um caldo de fermentação compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo. O método compreende as etapas de:

(a) fornecer o caldo de fermentação tendo um pH de cerca de 2 a cerca de 8, que compreende:

ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo, e

uma concentração de íons de fosfato e íons de sulfato total;

(b) aumentar a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo, no caldo de fermentação da etapa (a) a partir de cerca de 100 a cerca de 500 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo por evaporação de pelo menos uma porção do líquido presente no caldo de fermentação;

(c) acidificar o caldo de fermentação para baixar o pH para cerca de 1 a cerca de 3, para formar uma solução aquosa compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico;

(d) reduzir a concentração de íons de sulfato e de íons de fosfato total da solução aquosa para produzir uma solução aquosa com redução de íons compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico;

(e) destilar a solução aquosa com redução de íons a um pH de de cerca de 1 a cerca de 3 por aplicação de vácuo e calor para a solução aquosa com redução de íons para formar um produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico; e

(f) recuperar o produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico a uma concentração de pelo menos trinta por cento em peso do produto de destilação aquoso e sendo que o produto de destilação compreende menos de cinco partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico presente.

[0005] Em alguns aspectos, o caldo de fermentação compreende uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de pelo menos 50 ppm, por exemplo, uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de pelo menos 100 ppm, pelo menos 200 ppm, ou pelo menos 400 ppm. Em alguns aspectos, o caldo de fermentação compreende uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de pelo menos 4.000 ppm.

[0006] Em alguns aspectos, a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa com redução de íons da etapa (d) é menor que 15.000 ppm, por exemplo: menor que 10.000 ppm, menor que 5.000 ppm, menor que 3.000 ppm, menor que 2.500 ppm, menor que 2.000 ppm, menor que 1.500 ppm da concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total, e quando baixos níveis de íons são particularmente desejáveis, uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de menos que 1.000 ppm.

Breve descrição dos desenhos

[0007] Os desenhos anexos, que estão incorporados e constituem uma parte deste pedido, ilustram vários aspectos da invenção e juntamente com a descrição das modalidades, servem para explicar os princípios da invenção. Uma breve descrição dos desenhos é a seguinte:

[0008] A Figura 1 é um diagrama de fluxo do processo de uma modalidade do presente método.

[0009] A Figura 2 é um diagrama de fluxo que representa as etapas de processamento descritas no Exemplo 11.

[0010] A Figura 3 é um diagrama de fluxo que representa as etapas de processamento descritas no Exemplo 12.

[0011] A Figura 4 é um gráfico que mostra o efeito da adição de vapor para um sistema de destilação que está sendo alimentado com uma solução aquosa com redução de íons contendo 60 por cento em peso de 3HP.

Descrição detalhada das modalidades presentemente preferenciais

[0012] As modalidades da presente invenção descritas abaixo não

pretendem ser exaustivas ou a limitar a invenção às formas precisas reveladas na seguinte descrição detalhada. Mais propriamente, um propósito das modalidades escolhidas e descritas é tal que a compreensão e apreciação por outros versados na técnica dos princípios e práticas da presente invenção possam ser facilitadas.

[0013] O ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo é gerado por um processo de fermentação com o uso de técnicas de fermentação conhecidas. Para os propósitos da presente discussão, ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais (e declarações semelhantes como "3HP (e sais do mesmo)", etc.) significa que o composto de ácido 3-hidroxipropiônico está presente quer na sua forma ácida ou em uma forma de sal ou em uma mistura da forma ácida e da forma de sal. A forma de sal pode compreender um ou mais contraíons.

[0014] Na etapa (a) do presente processo, um caldo de fermentação é fornecido com um pH de cerca de 2 a cerca de 8 compreendendo o ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo, e uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de tipicamente pelo menos 50 ppm, por exemplo, pelo menos cerca de 100 ppm, pelo menos cerca de 200 ppm, pelo menos 400 ppm, e em alguns casos, pelo menos cerca de 4.000 ppm. Em uma modalidade, o caldo de fermentação tem um pH de cerca de 2 a cerca de 5 na etapa (a). Em uma outra modalidade, o caldo de fermentação tem um pH de cerca de 2 a cerca de 4,5 na etapa (a). Níveis mais baixos de pH do caldo de fermentação são vantajosos para determinados organismos de fermentação que podem fermentar em taxas comerciais aceitáveis em pH baixo.

[0015] Em uma modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) é de cerca de 30 a cerca de 200 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo. Em uma outra modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) é de cerca de 60 a cerca de 150 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de

caldo. Em uma outra modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) é de cerca de 70 a cerca de 130 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo.

[0016] Na etapa (b) a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) é aumentada para entre 100 a 500 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo por evaporação de uma porção do líquido presente no caldo de fermentação a uma temperatura do caldo a partir de 60°C a 100°C. Em uma modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação é aumentada para entre 250 a 400 gramas, e em alguns aspectos de 140 a 400 gramas, de 150 a 350 gramas, de 200 a 330 gramas, de 220 a 320 gramas, ou de 230 a 300 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo.

[0017] O aumento da concentração de ácido 3-hidroxipropiônico nesta etapa é particularmente vantajoso no fornecimento tanto de um processo econômico quanto também na redução da introdução de produtos colaterais ou impurezas indesejáveis. Em uma modalidade, a evaporação do líquido ocorre a uma temperatura do caldo a partir de cerca de 70°C a cerca de 90°C. Em uma modalidade, a evaporação do líquido ocorre a uma pressão de cerca de 33 a cerca de 40 kPa (cerca de 250 a cerca de 300 Torr).

[0018] Na etapa (c) do presente processo, o caldo de fermentação é acidificado para baixar o pH para cerca de 1 a cerca de 3, para formar uma solução aquosa compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico. Verificou-se que a redução do pH da solução aquosa compreendendo o ácido 3-hidroxipropiônico fornece benefícios de processamento quando o ácido 3-hidroxipropiônico está na forma ácida, e é benéfico para a recuperação de ácido 3-hidroxipropiônico. Em uma modalidade, o pH do caldo de fermentação é reduzido para um pH de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 na etapa (c), e em alguns aspectos a partir de um pH de 1,5 para um pH de 2,0.

[0019] Durante o processo de fermentação, vários ingredientes são adicionados ao caldo de fermentação para estabelecer e manter as condições de nutrição e pH favoráveis para apoiar o organismo particular na realização da fermentação. Depois da conclusão da fermentação, várias espécies iônicas que se deseja remover estão presentes. A remoção de certos íons é facilitada na etapa de acidificação através da formação de compostos insolúveis e/ou facilmente isoláveis. Por exemplo, o cálcio indesejável presente no caldo de fermentação é removido por redução do pH através da adição de H_2SO_4 ou outros compostos ácidos que irão formar compostos insolúveis e/ou facilmente isoláveis com o cálcio. A adição de H_2SO_4 é preferencial porque o composto isolável resultante é gesso natural. Os compostos insolúveis e/ou facilmente isoláveis são removidos por equipamento convencional, como o uso de uma centrífuga, um filtro de banda, um filtro de tambor, ou um filtro de membrana, ou outras técnicas de separação adequadas.

[0020] Em uma modalidade da presente invenção, as células do processo de fermentação são, de preferência, removidas do caldo de fermentação antes da adição de ácido, de modo que a quantidade de materiais biológicos presentes no gesso natural ou material semelhante que é removido está abaixo da quantidade adequada para o uso final deste produto. Alternativamente, as células podem ser removidas após a etapa de acidificação (c), em conjunto com a remoção de compostos insolúveis e/ou facilmente isoláveis que podem ser formados durante a etapa de acidificação.

[0021] Na etapa (d) do presente processo, a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa é reduzida. Tipicamente, a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa com redução de íons produzida na etapa (d) é menor que 15.000 ppm. A redução do teor de íons na solução aquosa antes da destilação é vantajosa, porque foi verificado que a realização destas etapas nesta ordem reduz a quantidade de produtos colaterais e impurezas indesejáveis presentes no produto final de destilação recuperado. Em particular, a redução do teor de íons da solução

aquosa antes da destilação reduz benéficamente a quantidade de ácido acrílico formado nas etapas subsequentes do processo de recuperação de ácido 3-hidroxipropiônico, e também reduz o ponto de ebulição da solução aquosa com redução de íons, e reduz a energia necessária para a recuperação de 3HP. Em uma modalidade, a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total é reduzida para menos que cerca de 10.000 ppm, menos que cerca de 5.000 ppm, menos que cerca de 3.000 ppm, menos que 2.500 ppm, menos que 2.000 ppm, menos que 1.500 ppm, e quando particularmente baixos níveis de íons são desejáveis, uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total de menos que 1.000 ppm na etapa (d). Em uma modalidade, a etapa (d) de reduzir a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa é realizada através do uso de um trocador de íons. Em uma modalidade, o trocador de íons compreende uma resina de troca aniônica. Em uma modalidade, a quantidade de íons carregados positivamente na solução aquosa é reduzida pelo uso de um trocador de íons que compreende uma resina de troca catiônica. Em uma modalidade da presente invenção, a redução de íons negativos tem uma tendência para aumentar o pH da solução aquosa, o qual é, de preferência, pelo menos parcialmente neutralizado pela redução do pH através da redução da quantidade de íons positivos na solução aquosa. Em uma modalidade da presente invenção, o pH da solução aquosa que é destilada na etapa (e) é ajustado durante a etapa de redução de íons (d).

[0022] Na etapa (e) do presente processo, a solução aquosa com redução de íons é destilada por aplicação de vácuo e calor para a solução aquosa com redução de íons para formar um produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico. O uso de técnicas de destilação "mais brandas" envolvendo aplicação de vácuo e níveis mais baixos de calor do que de outra forma seriam necessários no processo de destilação realizado à pressão normal é vantajoso porque reduz a probabilidade de formação de reagentes colaterais indesejáveis no processo de recuperação. Nas modalidades, a etapa de destilação (e) compreende o aquecimento da solução aquosa com redução de

íons a uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 200°C; ou a partir de cerca de 120°C a cerca de 180°C, ou a partir de cerca de 130°C a cerca de 170°C, ou a partir de cerca de 130°C a cerca de 150°C. Nas modalidades, a etapa de destilação (e) é realizada a uma pressão absoluta de cerca de 0,07 a cerca de 7 kPa (cerca de 0,5 a cerca de 50 mm Hg), ou a uma pressão absoluta de cerca de 0,7 a cerca de 5 kPa (cerca de 5 a cerca de 40 mm Hg), a uma pressão absoluta de cerca de 1 a cerca de 4.7 kPa (cerca de 10 a cerca de 35 mm Hg).

[0023] A destilação por exposição a uma solução aquosa com redução de íons a uma temperatura elevada durante períodos de tempo relativamente curtos é também vantajosa para reduzir a probabilidade de formação de reagentes colaterais indesejáveis no processo de recuperação. Nas modalidades, a etapa de destilação (e) é realizada por aquecimento da solução aquosa com redução de íons a uma temperatura acima de 100°C durante um tempo menor que cinco minutos, ou a uma temperatura acima de 120°C durante um tempo menor que três minutos, ou a uma temperatura acima de 130°C durante um tempo menor que dois minutos.

[0024] Nas modalidades, a etapa de destilação (e) pode ser realizada por técnicas de destilação de tempo de residência curto. Nas modalidades, a etapa de destilação (e) é realizada pelo equipamento selecionado a partir do equipamento de evaporação de filme untado, equipamento evaporador de filme ascendente, equipamento de evaporação de filme delgado, equipamento de destilação molecular (centrífuga), equipamento de destilação de filme descendente, ou combinações dos mesmos. Consulte uma discussão geral de tal equipamento na Patente US n°. 7.560.579.

[0025] A concentração de ácido 3-hidroxiopropiônico em solução aquosa com redução de íons antes da destilação da etapa (e) pode ter um impacto sobre a presença de um ou mais produtos colaterais indesejáveis ou de outras impurezas no produto final concentrado. Em uma modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxiopropiônico na solução aquosa com redução

de íons antes da destilação da etapa (e) é de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso. Em outra modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico na solução aquosa com redução de íons antes da destilação da etapa (e) é de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso. Em outra modalidade, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico na solução aquosa com redução de íons antes da destilação da etapa (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso.

[0026] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa de destilação (e) é realizada, de preferência, a uma pressão absoluta de cerca de 3 a cerca de 4,7 kPa (cerca de 20 a cerca de 35 mm Hg) e uma temperatura de cerca de 130°C a cerca de 150°C a uma concentração de 3-hidroxipropiônico ácido de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso.

[0027] Na etapa (f) do presente processo, o produto de destilação aquoso é recuperado o qual compreende ácido 3-hidroxipropiônico, tipicamente a uma concentração de pelo menos trinta por cento em peso do produto de destilação aquoso, sendo que o produto de destilação aquoso compreende tipicamente menos que cinco partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de 3-hidroxipropiônico ácido presente. Nas modalidades, o ácido 3-hidroxipropiônico é recuperado na etapa (f) a uma concentração de pelo menos cerca de trinta e cinco por cento em peso do produto de destilação aquoso, ou a uma concentração de pelo menos cerca de quarenta por cento em peso do produto de destilação aquoso. Nas modalidades, o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de três partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso do ácido 3-hidroxipropiônico presente, ou menos que cerca de 1 parte em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico, ou menos que cerca de 0,5 partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico.

[0028] Nas modalidades da presente invenção, a concentração de ácido

3-hidroxiopropiônico no produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxiopropiônico recuperado na etapa (f) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso; ou é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso; ou é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso.

[0029] Deve-se notar que ao longo do tempo em armazenamento, o ácido 3-hidroxiopropiônico pode tender a reagir, por exemplo, para formar dímeros e trímeros. A concentração de ácido 3-hidroxiopropiônico que é recuperado na etapa (f) é determinada imediatamente após a conclusão do processo de recuperação, antes do armazenamento que pode resultar em reações de ácido 3-hidroxiopropiônico que mudariam a determinação da concentração de recuperação.

[0030] As combinações das modalidades específicas de cada uma das etapas (a)-(f) tal como identificado acima são adicionalmente contempladas. Por exemplo (e sem limitar a combinação contemplada das várias modalidades específicas), em uma modalidade particularmente vantajosa da presente invenção, o método compreende as etapas em que a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total é reduzida para menos que cerca de 5.000 ppm na etapa (d); a concentração de ácido 3-hidroxiopropiônico no produto de destilação aquoso da etapa (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso; e o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de 1 parte em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxiopropiônico. Em uma outra modalidade particularmente vantajosa da presente invenção, o método compreende as etapas em que a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total é reduzida para menos que cerca de 3.000 ppm na etapa (d); a concentração de ácido 3-hidroxiopropiônico no produto de destilação aquoso da etapa (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso; e o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de 0,5 partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxiopropiônico.

[0031] Em uma outra modalidade particularmente vantajosa da presente

invenção, o método compreende as etapas em que:

a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total é reduzida para menos que cerca de 3.000 ppm na etapa (d);

a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico em solução aquosa com redução de íons antes da destilação da etapa (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso;

a etapa de destilação (e) compreende o aquecimento da solução aquosa com redução de íons a uma temperatura de cerca de 130°C a cerca de 150°C;

a etapa de destilação (e) é realizada a uma pressão absoluta de cerca de 1 a cerca de 4,7 kPa (cerca de 10 a cerca de 35 mm Hg); e

o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de 0,5 partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico.

[0032] Em uma modalidade da presente invenção, o método compreende ainda novas etapas (j) de recuperação de uma corrente de fundo de destilação da etapa de destilação (e), a corrente de fundo de destilação compreendendo de cerca de 5 por cento a cerca de 20 por cento de ácido 3-hidroxipropiônico da quantidade total de ácido 3-hidroxipropiônico presente na solução aquosa com redução de íons da etapa (d);

(k) aplicação de vácuo e calor para a corrente de fundo da destilação;
e

(l) recuperação de um segundo produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico, em que o segundo produto de destilação aquoso compreende menos que cerca de 3 partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso do ácido 3-hidroxipropiônico presente no segundo produto de destilação aquoso.

[0033] Esta modalidade fornece a recuperação melhorada de ácido 3-hidroxipropiônico a partir do produto de destilação aquoso por não exigir que condições de destilação agressivas sejam aplicadas em toda a solução aquosa

com redução de íons. Além disso, mais de ácido 3-hidroxipropiônico total é recuperado a partir da solução aquosa com redução de íons para ser destilado em comparação com um processo semelhante em que apenas uma etapa de destilação é realizada. Em uma modalidade, a água é adicionada à corrente de fundo de destilação antes da etapa (k). Esta modalidade melhora a recuperação global de ácido 3-hidroxipropiônico, tornando mais fácil a recuperação de ácido 3-hidroxipropiônico a partir da segunda etapa de destilação.

[0034] Deve-se notar que uma grande porção da água presente na solução aquosa com redução de íons que é destilada na etapa (e) é removida com o ácido 3-hidroxipropiônico que é recuperado na etapa (f), e, portanto, a corrente de fundo de destilação tem inicialmente um teor de ácido 3-hidroxipropiônico relativamente elevado. A diluição da corrente de fundo da destilação com água ajuda a reduzir a formação de reagentes colaterais ou impurezas indesejáveis durante a segunda destilação, e, adicionalmente, auxilia no desempenho eficiente da segunda operação de destilação.

[0035] Em uma outra modalidade da presente invenção, o método compreende ainda, antes da etapa de destilação (e) a nova etapa (g), de aumentar a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico na solução aquosa com redução de íons da etapa (d) de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da solução por evaporação de uma porção do líquido presente na solução aquosa com redução de íons a uma temperatura de solução de cerca de 60°C a cerca de 100°C. Como anteriormente, este baixo aumento de calor da concentração de ácido 3-hidroxipropiônico é particularmente vantajoso no fornecimento tanto de um processo econômico quanto também na redução da introdução de produtos colaterais ou impurezas indesejáveis. Em uma modalidade, a evaporação do líquido ocorre a uma temperatura da solução a partir de cerca de 70°C a cerca de 90°C. Em uma modalidade, a evaporação do líquido ocorre a uma pressão de cerca de 33 a cerca de 40 kPa (cerca de 250 a cerca de 300 Torr).

[0036] Em uma outra modalidade da presente invenção, o método compreende ainda a nova etapa (h) de reduzir a quantidade de células de micro-organismos presentes no caldo de fermentação antes da etapa (d). Em uma modalidade, a etapa de redução (h) ocorre antes da etapa de acidificação (c). Em uma modalidade, a etapa de redução (h) é realizada por uso de um dispositivo separador selecionado a partir de uma centrífuga, um filtro de banda, um filtro de tambor, e um filtro de membrana.

[0037] A Figura 1 é um diagrama de fluxo do processo de uma modalidade do presente método. Como mostrado, um caldo de fermentação é fornecido, e as células são removidas do mesmo. A água é removida através de uma primeira etapa de evaporação e o caldo de fermentação é acidificado para formar uma solução aquosa compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico. O gesso natural é removido e a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa é reduzida com o uso de trocadores iônicos. A solução aquosa com redução de íons compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico é submetida a uma segunda etapa de evaporação para remover a água, e a solução aquosa com redução de íons é submetida a duas etapas de destilação.

[0038] Na primeira etapa de evaporação descrita acima, a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo é, após a conclusão da primeira etapa de evaporação, tipicamente menos que 350 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro.

Exemplos

[0039] Modalidades representativas da presente invenção serão agora descritas com referência aos exemplos seguintes que ilustram os princípios e a prática da presente invenção.

[0040] Os seguintes métodos analíticos e preparações de amostras foram usados nos exemplos abaixo.

Método analítico para 3-HP

[0041] Ácido 3-hidroxipropiônico (3-HP), ácido acrílico, e outros ácidos

orgânicos, álcoois, e açúcares nas amostras são analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Este método de HPLC utiliza uma combinação de duas colunas BioRad Aminex HPX-87H, em conjugação com a detecção de Índice de Refração (RI) e detecção de Ultravioleta (UV) a 210 nm. O detector de RI é para a quantificação de álcoois e açúcares, e o detector de UV é para todos os ácidos orgânicos. Os padrões e as amostras são preparados em massa, em frascos volumétricos diluídos com a fase móvel. Nenhum padrão interno é usado. Os resultados foram calculados em % em peso.

[0042] A HPLC é um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Waters Alliance 2695 modular que inclui uma bomba, autoamostrador, solvente Gasser em-linha, e aquecedor de coluna. O detector de RI é um Detector de Índice de Refração Waters 2410, e o detector de UV é um Detector Ultravioleta de Comprimento de Onda Duplo Waters 2487. As colunas são colunas Aminex HPX-87H, 300 x 7,8 mm (BioRad), usadas com um suporte de cartucho de Guarda de Segurança (Phenomenex) e cartuchos de guarda Carbo H + (Phenomenex).

[0043] Uma fase móvel isocrática de H₂SO₄ 10 mM em água de elevada pureza, contendo azida de sódio (0,005%), filtrada através de um filtro de 0,45 micron, é usada a uma vazão de 0,5 mL/min. temperatura da coluna é de 55°C. O volume de injeção de amostra é de 20 µL. Cada passagem é de 60 minutos de duração. A temperatura interna do detector de Índice de refração é de 35°C. água ultrapura 18+ megaohm é usada.

[0044] A solução de estoque padrão 1 contendo Glicose (0,1 g/L), Ácido málico (0,1 g/L), Ácido pirúvico (0,1 g/L), Arabitol (0,1 g/L), Ácido succínico (0,1 g/L), Ácido láctico (0,1 g/L), Glicerol (0,1 g/L), e Ácido acrílico (0,1 g/L) em H₂SO₄ 10 mM é preparada. A solução de estoque é armazenada no refrigerador, e diluída a 10: 1 com uma solução de H₂SO₄ 10 mM para preparar a solução Padrão de trabalho 1 para análise por HPLC. O Padrão 3-HP (5 g/L) é preparado em solução de H₂SO₄ 10 mM. Esta é a solução padrão de trabalho de 3 HP para análise por HPLC.

[0045] Para a preparação da amostra, 0,25 gramas de amostra é pesada para um frasco volumétrico de 25 ml e diluída com ácido sulfúrico 10 mM e filtrada através de um filtro de seringa de náilon de 0,45 micron. As % em peso de álcoois, incluindo glicerol e açúcares são calculadas com o uso das áreas de pico do Índice de Refração (RID). A % em peso de ácidos orgânicos é calculada com o uso da área do pico de UV.

[0046] Os íons de fosfato e sulfato são determinados pela medição de enxofre e fósforo elementar por análise de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP). A análise foi feita com o uso de um instrumento Spectro Arcos FHS12. Acredita-se que todo o enxofre e fósforo estão sob a forma de íons de sulfato e fosfato, respectivamente.

Procedimentos gerais para os Exemplos 1 a 8:

Caldo de fermentação de 3-HP

[0047] O caldo de 3-HP produzido por fermentação a partir da glicose em levedura é usado como material de partida para as etapas de processamento. O caldo de fermentação contém 37 g/L de 3-HP além de outros subprodutos de fermentação incluindo açúcares não fermentados, outros ácidos orgânicos como o ácido láctico, pirúvico, succínico, e sais dos mesmos. Alguns dos principais componentes são mostrados na Tabela 1 abaixo. A biomassa de levedura também é removida a partir do caldo com o uso de centrifugação de bancada (2200 x g durante 5 minutos) e, em seguida, o sobrenadante é decantado.

Tabela 1 - Concentrações típicas dos principais componentes do caldo de fermentação de 3-HP aquoso.

Componente	Concentração (g/L)
3-HP	35
Açúcares Não Fermentados	1
Ácidos Orgânicos	3
Cálcio	6
Fosfato	4

Glicerol	<10
pH Típico	2-5

Acidulação

[0048] O cálcio no caldo é removido através da adição de H_2SO_4 concentrado até o pH da solução do caldo estar entre 2-2,5. O gesso natural precipitado é removido com o uso de centrifugação de bancada (2200 xg durante 5 minutos) e o sobrenadante é então decantado.

Troca de Íons (Desmineralização)

[0049] O caldo de fermentação acidulado passa por uma etapa de desmineralização com o uso de troca catiônica e aniônica. A troca catiônica é feita com o uso de resina Trocadora de cátions de Ácido Forte AMBERLITE IR120, disponível junto à Rohm and Haas. A resina é carregada em uma coluna com diâmetro interno de 2,5 cm (1") com um volume de leito aproximado de 200 ml. A coluna é condicionada fazendo passar 200 ml de HCl 1 M através da coluna seguido por água desionizada (DI) até o pH do efluente estar acima de 5. A coluna de cátions é usada para reduzir as quantidades de cálcio, sódio, potássio, ferro e magnésio. O caldo de 3-HP é passado através da coluna até que as condições de carregamento (capacidade da resina catiônica é excedida) são alcançadas indicado por um aumento do pH na corrente efluente. Dependendo da carga iônica, 1-10 L de caldo é passado através da coluna.

[0050] O efluente a partir da troca catiônica é então passado através de uma coluna de troca aniônica. A resina de troca aniônica é a resina de troca aniônica de base fraca DOWEX MARATHON WBA disponível junto à The Dow Chemical Company. A resina é carregada em uma coluna com diâmetro interno de 2,5 cm (1") com um volume de leito aproximado de 200 ml. A coluna é condicionada fazendo passar 200 ml de NaOH 1 M através da coluna seguido por água desionizada (DI) até o pH do efluente estar abaixo de 8. A coluna de ânions é usada para reduzir a quantidade de íons sulfato, cloreto e fosfato. O efluente de troca catiônica de 3-HP é passado através da

coluna até que as condições de carregamento (capacidade da resina aniônica é excedida) são alcançadas indicado por uma queda do pH na corrente efluente. Dependendo da carga iônica, 0,5-2 L de caldo são passados através da coluna.

Evaporação/Concentração

[0051] O material é concentrado com o uso de um evaporador rotativo a uma concentração de 3-HP de 550-650 g/L. A pressão é ajustada a 7 kPa (50 torr) e a temperatura aumenta de 40 para 60°C à medida que o material torna-se mais concentrado. A etapa de concentração pode ocorrer antes e/ou após as etapas de desmineralização.

Destilação

[0052] A destilação foi realizada com o uso de um evaporador de filme untado de trajetória curto (modelo KDL4 fabricado por UIC). O material é alimentado a partir do topo da unidade para baixo para a superfície aquecida. O evaporador, com uma área de superfície total de 0,043 m², é um cilindro de vidro de borossilicato encamisado e usa óleo quente para controlar a temperatura. No interior da superfície aquecida, cilindros de teflon são usados para distribuir o material de alimentação. Para as taxas de alimentação de 4-7 ml/min, o tempo de residência ou tempo de contato do material para alimentação com a superfície aquecida é de cerca de 30-60 segundos. Um condensador interno localizado no centro da superfície aquecida é usado para condensar a fase destilada a qual é coletada em um frasco receptor. Os produtos de fundo não voláteis são coletados em um frasco receptor separado. A taxa de alimentação é controlada por uma bomba peristáltica. As taxas de alimentação são medidas através da medição dos pesos do frasco de alimentação ao longo do tempo. Os pesos da alimentação típicos são cerca de 50-100 g. Nos exemplos seguintes, a taxa de alimentação, temperatura da camisa, e a pressão de vácuo são controlados. Todas as pressões são absolutas. Todas as pressões são absolutas. Salvo indicação em contrário, as temperaturas de destilação relatadas são as temperaturas da camisa.

Exemplo 1 (Comparativo)

[0053] Este exemplo mostra o efeito de ter elevadas concentrações de sulfato e fosfato combinadas (por exemplo, acima de 100.000 ppm) na solução aquosa com redução de íons de 3HP que alimenta a destilação o que resulta em um destilado recuperado com um elevado teor de ácido acrílico (por exemplo, mais que 30 partes de ácido acrílico por 100 partes de 3HP).

[0054] O caldo de 3HP é preparado como descrito acima no Procedimento Geral. O caldo de fermentação tem um pH de 4 e contém 37 g/L de 3HP, 5927 ppm de cálcio, 243 ppm de sulfato, e 8946 ppm de fosfato. O caldo de fermentação é submetido à separação das células por centrifugação. O caldo é então acidificado com ácido sulfúrico concentrado para um pH de 2 e depois clarificado com o uso de centrifugação para remover gesso natural e outros sólidos não dissolvidos. A concentração de cálcio do caldo clarificado e acidificado é 524 ppm. O caldo é desmineralizado com o uso de colunas de troca de cátions e de ânions. A concentração de sulfato é reduzida para 1583 ppm e a concentração de fosfato é reduzida para 5998 ppm, com uma concentração 3HP de cerca de 35 g/L. A solução de 3HP resultante é, em seguida, concentrada por evaporação até 638 g/L, que também aumentou a concentração de sulfato para 33466 ppm e a concentração de fosfato para 95473 ppm.

[0055] A solução aquosa com redução de íons de 3HP é então destilada com o uso do evaporador de filme untado (WFE). As condições de destilação são apresentadas na Tabela 1-1, que também resume a relação entre a alimentação de destilação, as condições e a formação de ácido acrílico.

Tabela 1-1. Condições de destilação com o uso de Evaporador de Filme Untado. A recuperação é calculada como a quantidade de 3-HP coletada na corrente de destilado em comparação com o 3-HP alimentado para o WFE. Ambas as concentrações de 3-HP e de ácido acrílico são dadas, juntamente com as partes de ácido acrílico por 100 partes 3HP. As concentrações de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} são calculadas a partir de enxofre e de fósforo medidos por ICP, respectivamente.

Parâmetros de Destilação				Concentração de Alimentação			Perfil de Destilado			
ID	Temp (°C)	Pressão (kPa (torr))	Alimentação (g/min)	3HP (g/L)	SO4 (ppm)	PO4 (ppm)	Recuperação (%)	[3-HP] (g/L)	[AA] (g/L)	Partes de Ácido Acrílico por 100 Partes de 3HP
Ex1	180	3 (20)	6	638	33466	95473	12%	235	91	39,1

Exemplo 2

[0056] Este exemplo mostra o efeito da diminuição das concentrações de sulfato e fosfato combinadas (por exemplo, acima de 15.000 ppm) na solução aquosa com redução de íons de 3HP alimentado para a destilação o que resulta em um destilado recuperado com menor formação de ácido acrílico (por exemplo, mais que 3 partes de ácido acrílico por 100 partes de 3HP).

[0057] O caldo de 3HP é preparado como descrito acima no Procedimento Geral. O caldo de fermentação tem um pH de 4 e contém 37 g/L de 3HP, 4409 ppm de cálcio, 224 ppm de sulfato, e 7654 ppm de fosfato. O caldo de fermentação é submetido à separação das células por centrifugação. O caldo é então acidificado com ácido sulfúrico concentrado para um pH de 2 e depois clarificado com o uso de centrifugação. A concentração de cálcio do caldo clarificado e acidificado é 427 ppm. O caldo é desmineralizado com o uso de colunas de troca de cátions e de ânions. A solução de 3HP resultante é, em seguida, concentrada por evaporação até aproximadamente 600 g/L de 3HP, que também resulta na concentração de sulfato de 30025 ppm e na concentração de fosfato de 22241 ppm. A solução concentrada é desmineralizada uma segunda vez por passagem através de colunas de troca aniônica e catiônica novamente. A solução concentrada resultante tem uma concentração de sulfato de 1972 ppm e concentração de fosfato de 11477 ppm, com uma concentração de 3HP de 556 g/L.

[0058] O caldo preparado é então destilado com o uso do evaporador de filme untado (WFE). As condições de destilação são apresentadas na Tabela 2-1, que também resume a relação entre a alimentação de destilação, as condições e a formação de ácido acrílico.

Tabela 2-1. Condições de destilação com o uso de Evaporador de Filme Untado. A recuperação é calculada como a quantidade de 3-HP coletada na corrente de destilado em comparação com o 3-HP alimentado para o WFE. Ambas as concentrações de 3-HP e de ácido acrílico são dadas, juntamente com as partes de ácido acrílico por 100 partes 3HP. As concentrações de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} são calculadas a partir de enxofre e de fósforo medidos por ICP, respectivamente.

ID	Parâmetros de Destilação			Concentração de Alimentação			Perfil de Destilado			
	Temp (°C)	Pres-são (kPa (torr))	Alimen-tação (g/min)	3HP (g/L)	SO ₄ (ppm)	PO ₄ (ppm)	Recu-pera-ção (%)	[3-HP] (g/L)	[AA] (g/L)	Partes de Ácido Acrílico por 100 Partes de 3HP
Ex2	180	3 (20)	6,5	556	1972	11477	75%	673	8,5	1,31

Exemplo 3

[0059] Este exemplo mostra a recuperação de 3HP em uma escala maior através do processo de remoção de células, acidulação, troca iônica e destilação. A solução aquosa com redução de íons de 3HP tem uma menor concentração de sulfato e fosfato combinada (por exemplo, abaixo de 2000 ppm).

[0060] O 3HP é preparado como descrito acima no Procedimento Geral. O

caldo de fermentação é submetido à separação de células por filtração em membrana com o uso de uma membrana cerâmica com um tamanho de poro de 0,1 micron. O caldo é acidificado com ácido sulfúrico concentrado para um pH de 2,6 e depois clarificado com o uso de um filtro. O caldo é desmineralizado com o uso de colunas de troca aniônica e catiônica e depois concentrado até 37,2% de monômero de 3HP por evaporação. A solução aquosa com redução de íons tendo uma concentração de fosfato e sulfato de 1088 ppm e 459 ppm, respectivamente, alimenta um evaporador de filme ascendente (RFE) para destilação.

[0061] O RFE é um tubo único (3,8 cm x 6 m (1,5 "x 20")) com uma camisa de vapor. A alimentação é bombeada para o fundo do tubo, onde o 3HP, água e outros componentes voláteis vaporizam e transitam para um condensador externo onde a corrente de destilado condensa e é coletada. O material que não se volatiliza flui sobre o topo do RFE e é coletado separadamente, como um resíduo de fundo. Para este exemplo, a taxa de alimentação é definida a 75 g/min resultando em um tempo de residência no tubo aquecido de cerca de 90 segundos. A pressão de vácuo é definida a 3,6 kPa (27 torr) e a pressão de vapor no revestimento é ajustada a 0,52 MPa (75 psig), resultando em uma temperatura de parede de RFE de 160°C.

Tabela 3-1. Condições de destilação com o uso de Evaporador de Filme Ascendente. A recuperação é calculada como a quantidade de 3-HP coletada na corrente de destilado em comparação com o 3-HP alimentado para o RFE. Ambas as concentrações de 3-HP e de ácido acrílico são dadas, juntamente com as partes de ácido acrílico por 100 partes 3HP. As concentrações de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} são calculadas a partir de enxofre e de fósforo medidos por ICP, respectivamente.

ID	Parâmetros de Destilação			Concentração de Alimentação			Perfil de Destilado			
	Temp (°C)	Pressão (kPa (torr))	Alimentação (g/min)	3HP (%p)	SO4 (ppm)	PO4 (ppm)	Recuperação (%)	[3-HP] (%p)	[AA] (%p)	Partes de Ácido Acrílico por 100

										Partes de 3HP
Ex3	160	3,6 (27)	75	37,2	459	1088	77%	66	0,03	0,04

[0062] Estes dados mostram que 3HP pode ser recuperado com um teor muito baixo de Ácido Acrílico (menos que 1 parte em 100 de 3HP, e mesmo abaixo de 0,5 partes em 100 partes de 3HP) quando a concentração de sulfato e de fosfato combinada na solução aquosa com redução de íons que alimenta a destilação é baixa.

Exemplo 4

[0063] Este exemplo mostra que 3HP adicional pode ser recuperado por destilação do resíduo de fundo da primeira destilação no Exemplo 3.

[0064] O resíduo de fundo coletado do Exemplo 3 é destilado com o uso de um evaporador de filme untado tal como descrito no Procedimento Geral. Esta corrente de fundo é 5-6 vezes mais concentrada em sulfatos e fosfatos em comparação com a solução aquosa de 3HP com redução de íons que alimenta o RFE no Exemplo 3, já que maior parte da água mais volátil e 3HP é coletada na corrente de destilado. O material é alimentado para o WPR a uma taxa de 5 g/min a uma pressão de 0,1 kPa (1 Torr) e temperatura da camisa de 180°C. A segunda corrente de destilado coletado contém 507 g/L de 3HP e 12,9 g/L de ácido acrílico (2,5 partes de ácido acrílico por 100 partes de 3HP). A recuperação de 3HP total aumenta de 77% (destilação de RFE única) para 84% (RFE e WFE combinados) com base na solução aquosa com redução de íons.

Exemplo 5

[0065] Este exemplo demonstra os efeitos do tempo de destilação, a temperatura, a concentração de 3HP, e a concentração de ânions sobre a duração de tempo de destilação que pode ser usada, sem criar elevadas quantidades de ácido acrílico.

[0066] Neste exemplo, o caldo 3HP é preparado através da etapa de

Evaporação/Concentração, como descrito no Procedimento Geral. Após a etapa de Troca Iônica do procedimento geral, a concentração de 3HP na solução aquosa com redução de íons é de 30% em peso. A etapa de Troca Iônica é realizada em duas condições diferentes. A etapa de Troca Iônica é realizada em duas condições diferentes. Em um caso, a concentração de sulfato e o fosfato total é reduzida para 3.000 ppm, e no segundo caso, é reduzida para 10.000 ppm. O material é, em seguida, concentrado a diferentes níveis como descrito na etapa de Evaporação/Concentração do Procedimento Geral para três diferentes níveis de concentração de 3HP.

[0067] A Tabela 5-1 mostra os parâmetros típicos da concentração de 3HP, o nível de sulfato e de fosfato combinado na solução aquosa com redução de íons que alimenta a destilação, e o tempo em temperaturas elevadas na destilação que se acredita que irá resultar em uma formação de ácido acrílico de menos que 1 parte por 100 partes de 3HP no destilado.

Tabela 5-1

Temperatura de Destilação (Graus C)	Concentração de 3HP (g/L)	SO ₄ +PO ₄ (ppm)	Tempo Permitido (min)
140	500	5.000	3
150	600	6.000	1,5
130	300	10.000	4

[0068] Ao realizar a destilação em concentrações menores que 3HP, a taxa de ácido acrílico é reduzida. Além disso, o ponto de ebulição da solução aquosa com redução de íons é menor com 3HP e concentrações mais baixas, de modo que a temperatura na qual a destilação pode ser realizada para recuperações comparáveis é menor. Estas temperaturas mais baixas reduzem ainda mais a taxa de formação do ácido acrílico.

Exemplo 6

[0069] Este exemplo mostra o efeito da temperatura na destilação sobre o ácido acrílico formado.

[0070] O caldo de 3HP é preparado como descrito acima no

Procedimento Geral. O caldo de fermentação tem um pH de 4 e 37 g/L de 3HP. O caldo de fermentação é submetido à separação das células por centrifugação. O caldo é evaporado até alcançar uma concentração de 220 g/L de 3HP resultando em uma concentração de sulfato de 2383 ppm e concentração de fosfato de 7276 ppm. Nenhuma acidulação é feita neste exemplo. Um resultado semelhante à acidulação do caldo é obtido aumentando a capacidade da resina de troca catiônica para remover os íons de cálcio que seria removidos por acidulação. O caldo é então desmineralizado através de troca iônica, o que reduz a concentração de sulfato para 461 ppm e a concentração de fosfato para 124 ppm. A solução de 3HP é então concentrada para 577 g/L de 3HP, 1755 ppm de sulfato, e 472 ppm de fosfato.

[0071] O caldo preparado é então destilado com o uso do evaporador de filme untado (WFE). As condições de destilação são apresentadas na Tabela 6-1, que também resume a relação entre a alimentação de destilação, as condições de destilação e a formação de ácido acrílico.

Tabela 6-1. Condições de destilação com o uso de Evaporador de Filme Untado. A recuperação é calculada como a quantidade de 3-HP coletada na corrente de destilado em comparação com o 3-HP alimentado para o WFE. Ambas as concentrações de 3-HP e de ácido acrílico são dadas, juntamente com as partes de ácido acrílico por 100 partes 3HP. As concentrações de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} são calculadas a partir de enxofre medido por ICP, respectivamente.

ID	Parâmetros de Destilação			Concentração de Alimentação			Perfil de Destilado			
	Temp (°C)	Pres-são (kPa (torr))	Alimen-tação (g/min)	3HP (g/L)	SO ₄ (ppm)	PO ₄ (ppm)	Recu-pera-ção (%p)	[3-HP] (g/L)	[AA] (g/L)	Partes de Ácido Acrílico por

										100 Partes de 3HP
Ex6a	160	3 (20)	5	577	1755	472	85%	669	1,4	0,21
Ex6b	170	3 (20)	5	577	1755	472	78%	681	3,2	0,45
Ex6c	180	3 (20)	5	577	1755	472	68%	608	5,2	0,84

[0072] Os resultados mostram que temperaturas abaixo de 180°C (por exemplo, 160°C e 170°C) resulta na formação de Ácido Acrílico com menos de 0,5 parte por 100 partes de 3HP (isto é, % em peso de ácido acrílico menor que 0,5% em peso).

Exemplo 7

[0073] Este exemplo é semelhante ao Exemplo 4 e mostra que a quantidade de ácido acrílico formada na segunda corrente de destilado é reduzida em comparação com o Exemplo 4 por adição de água adicional para a alimentação da segunda destilação.

[0074] Água é adicionada aos resíduos de Fundo gerados no Exemplo 3 para aumentar a concentração de água para 20% em peso. Esta corrente diluída alimenta uma destilação de WFE a 5 g/min. O WFE opera a 160°C e 3 kPa (20 torr). O segundo destilado resultante tem um aumento de 1,1 parte de ácido acrílico por 100 partes de 3HP.

Exemplo 8 (Comparativo)

[0075] Este exemplo mostra como grandes quantidades de ácido acrílico são geradas com longo tempo de exposição ao calor.

[0076] O mesmo caldo de 3-HP preparado e usado no Exemplo 6 é usado neste exemplo, exceto para a destilação de WFE final. Em vez disso, um experimento de destilação em batelada é definido com o uso de um frasco de fundo redondo de 500 ml para manter o material. O frasco é colocado em uma manta de aquecimento elétrico para fornecer calor. Acima do frasco está um adaptador para conectar o condensador (água resfriada), que permite que o

vapor resfrie e seja coletado em um frasco de coleta de destilado separado. Um termômetro é colocado na placa para medir a temperatura do vapor imediatamente antes de entrar no condensador. A configuração está conectada a uma bomba de vácuo definida a 3 kPa (20 torr).

[0077] 200 g de caldo preparado são adicionados ao frasco e a manta de aquecimento é ligada. O aquecimento demora cerca de 2 horas para alcançar uma temperatura do líquido de aproximadamente 150°C. Neste ponto inicia-se a coleta de condensado no frasco de coleta do destilado e a temperatura do vapor atinge 140°C. A destilação continua durante 30 minutos, altura em que o vácuo é desligado e a manta de aquecimento é removida. 83,6 g de destilado são coletados e 116,5 g de produtos de fundo são coletados. A Tabela 8-1 apresenta a composição das 3 correntes.

Tabela 8-1

Amostra	3HP (g/L)	Acrílico (g/L)	Recuperação de 3HP	Partes de Ácido Acrílico para 100 Partes de 3HP
Alimentação	577	ND*		
Destilado	184	12	13%	6,6
Produtos de Fundo	887	11		1,1

* ND indica não detectável por HPLC.

Exemplo 9

[0078] Este exemplo mostra um processo de fermentação em grande escala para a produção de caldo de fermentação contendo 3HP e/ou sais do mesmo.

[0079] Uma cepa de levedura produtora de 3HP é usada na fermentação para produzir 3HP e/ou sais do mesmo. Os fermentadores são inoculados com biomassa cultivada em meio definido ver as Tabelas 9-1, 9-2 e 9-3. As cepas de levedura produtoras de 3HP são multiplicadas (isto é, adulto) em um fermentador de semente aeróbia de produção de 10.000 litros (L). As cepas de levedura produtoras resultante são inoculadas em um fermentador de produção de

1.000.000 litros para fornecer um peso seco celular inicial de 0,1 g/L. Os meios de fermentação no momento da inoculação são descritos na Tabela 9-1. Durante a fermentação, o pH é controlado a 4,0 através da adição de uma suspensão aquosa de 30% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal). O fermentador de produção é aspergido a 0,1 VVM (volume padrão de ar aspergido por volume de fermentador por minuto) com o ar. A agitação é fornecida para o fermentador de produção para atingir uma taxa de absorção de oxigênio (OUR), de 14 mmol/(L * h). A fermentação é operada de modo que após as células atingirem uma densidade suficiente, a limitação de oxigênio é obtida e subsequentemente mantida durante o resto da fermentação (por exemplo, oxigênio dissolvido menor que cerca de 10% de saturação de ar a 0,1 MPa (1 atm)). O oxigênio dissolvido durante a fermentação é medido com o uso de sensor Mettler Toledo INPRO® 6800 (Mettler-Toledo GmbH, Urdorf, Suíça).

Tabela 9-1 Meios Definidos para Fermentadores de Produção

Composto	Concentração (g/L)
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	107 g/l de glicose inicial
Ureia	1,7
24	1,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25
1000x Solução de Vitamina	1
1000x Solução Traço	1

Tabela 9-2 1000X de Solução Traço.

Produto Químico	g/1,0 L
<u>$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>15,00</u>
<u>$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>4,50</u>
<u>$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>1,00</u>
<u>$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>0,30</u>
<u>$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>3,00</u>

Tabela 9-3 1000X de Solução de Vitamina

Produto Químico	g/1,0 L
<u>Biotina (D-)</u>	<u>0,05</u>
<u>Ca D(+) pantotenato</u>	<u>1,0</u>
<u>Ácido Nicotínico</u>	<u>5,0</u>
<u>Mio-inositol (para microbiologia)</u>	<u>25,0</u>
<u>Cloridrato de Tiamina</u>	<u>1,0</u>
<u>Cloridrato de Piridoxina</u>	<u>1,0</u>
<u>Ácido p-Aminobenzóico</u>	<u>0,20</u>

[0080] A concentração celular no momento da inoculação e no final da fermentação é obtida a partir de uma medição da densidade óptica com o uso de um fator de conversão estabelecido entre a massa celular seca e a densidade óptica. A densidade óptica é medida a um comprimento de onda de 600 nm com um comprimento de trajetória de 1 cm com o uso de um espectrofotômetro modelo Genesys 20 (Thermo Scientific). A menos que explicitamente indicado em contrário, um fator de conversão derivado experimentalmente de 2,3 unidades de OD600 por 1 g de massa celular seca é usado para estimar o peso seco celular.

[0081] OUR é calculada com o uso de métodos conhecidos dos versados na técnica. Para este exemplo, os valores de Oxigênio, Nitrogênio e CO₂ são medidos por um espectrômetro de massa (Thermo Scientific).

[0082] A batelada termina e as amostras são colhidas em 40 h de tempo de batelada e analisadas quanto ao crescimento da biomassa através de OD600. A glicose e o 3HP são medidos por meio de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração. A concentração de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico finais (com base em 3HP e/ou sais do mesmo contidos no caldo de fermentação) é de 80 g/L, o que equivale a uma produtividade volumétrica de 3HP de 2 g/(L * h), e um rendimento de 0,75 g de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por grama de glicose e um peso seco de células de 7-10 g/L. As concentrações de sulfato e fosfato finais no caldo é de 300 ppm e 200 ppm, respectivamente. Em alguns casos, com um organismo apropriado e

parâmetros de fermentação, a concentração de equivalentes de 3HP final pode ser de pelo menos 100 g/litro (L), uma produtividade volumétrica de 3HP de 2,5 g/(L * h), e um rendimento de pelo menos 0,75 g de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por grama de glicose (em alguns casos, pelo menos 0,77 g de equivalentes de ácido de 3-hidroxipropiônico por grama de glicose), com um peso seco de células final de menos que 10 g/l (de preferência, menos que 5 g/L).

Exemplo 10

[0083] Este exemplo mostra o processamento de 3HP e/ou sais do mesmo produzidos a partir da fermentação do Exemplo 9, com o uso de remoção de células, evaporação, acidulação, clarificação, e troca iônica.

[0084] Remoção de Células: Com referência à etapa 2 da FIG. 1, o caldo de fermentação do Exemplo 9 é obtido e é alimentado para várias centrífugas a uma taxa combinada de 283 m³/h. Os centrifugadores têm, cada um, uma configuração de pilha de disco onde o caldo de fermentação isento de células contendo 3HP e/ou sais do mesmo passa através para a descarga do produto. A corrente de subfluxo de concentrado de células contém 40-50 por cento de volume de células com base no líquido presente e se descarrega através de bocais de ejeção em cada centrífuga. A concentração de células abaixo de 40% em volume da descarga resulta em menor recuperação de 3HP do processo de recuperação global já que uma porcentagem mais elevada de 3HP (e/ou sais do mesmo) acaba na corrente de descarga de concentrado de células. A concentração de células acima de 50%, tipicamente faz com que a corrente de concentrado de células se torne muito viscosa e difícil de manusear. Para aprimorar a recuperação de 3HP do processo global de recuperação, água adicional (2-3 vezes o volume da corrente de concentrado de células) é misturada com a corrente de concentrado e a corrente de concentrado de células ajustada volumetricamente diluída é alimentada para a entrada de uma outra centrifugação. O caldo contendo 3HP isento de células adicional é descarregado; e as células são concentradas mais uma vez até 40-

50% vol% e se descarregam através dos bocais de ejeção sobre o centrifugador. Para aprimorar ainda mais a recuperação de 3HP, a descarga de concentrado de células a partir do segundo (2°) estágio de centrifugação é diluída com água (2-3 vezes em volume) e é processada através de um terceiro (3°) estágio de centrifugação. As três correntes de caldo contendo 3HP isentas células são combinadas e, em seguida, transportadas para processamento adicional.

[0085] A fim de reduzir a quantidade de água usada para a lavagem, um sistema de lavagem em contracorrente é empregado. A água fresca se combina com a corrente de concentrado de células que sai do segundo (2°) estágio da centrífuga e alimenta o terceiro (3°) estágio da centrífuga. A descarga isenta de células do terceiro (3°) estágio da centrífuga é usada para diluir a descarga de concentrado de células do primeiro (1°) estágio da centrífuga e, em seguida, alimenta o segundo (2°) estágio da centrífuga. Após a separação de células, a concentração de 3HP (e/ou sais do mesmo) cai para entre 90-95% da concentração inicial de 3HP e/ou sal do mesmo no caldo de fermentação a partir do Exemplo 9, dependendo da quantidade de água de lavagem que é usada.

[0086] Evaporação: Com referência à Figura 1, etapa 3, o caldo contendo 3HP isento de células combinado é evaporado para elevar a concentração de 3HP (e/ou sais do mesmo). O caldo alimenta um evaporador de recompressão mecânica de vapor (MVR) para remover a água a partir do caldo. O evaporador de recompressão mecânica de vapor e outros tipos de evaporadores que utilizam compressão de vapor para remover a água a partir de um material líquido e, portanto, concentram a quantidade de 3HP (e sais do mesmo) que estão contidos em um líquido são usados. Se o calor térmico tal como vapor está prontamente disponível, os evaporadores que utilizam calor térmico (com ou sem vácuo) também podem ser usados. Um exemplo de um evaporador que utiliza o calor térmico de uma fonte tal como vapor para concentrar os equivalentes de 3HP no caldo são evaporadores de casco-em-tubo (como

evaporadores de recirculação forçada e de filme descendente). Além disso, os evaporadores que utilizam tanto a recompressão mecânica de vapor quanto o(s) ciclo(s) térmico(s) de calor a partir das fontes como vapor, ou fluido aquecido (como o óleo) podem ser usados de forma eficaz. Dois estágios de evaporação de MVR são usados e operam a 60-80°C e 35-40 kPa (260-300 mm Hg). O caldo concentrado sai do evaporador a 240 g/L de equivalentes de 3HP.

[0087] Também é possível concentrar o caldo de fermentação com o uso de evaporação antes da etapa de separação de células. A concentração do caldo antes da etapa de separação de células reduz o volume total de caldo de alimentação na centrífuga e não necessita de muitas unidades de centrifugação tendo em conta a carga hidráulica menor do caldo evaporado. A remoção de células e a evaporação são tipicamente realizadas antes da acidulação. Acredita-se que a concentração de 3HP e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação e a ausência de células permite a acidulação e processamento mais eficientes depois da acidulação, como a remoção de gesso natural.

[0088] Acidulação: Com referência à Figura 1, etapa 4, ácido sulfúrico é adicionado para o 3HP evaporado concentrado contendo caldo para baixar o pH e converter a maior parte dos sais de cálcio de 3HP para a forma de ácido livre. O CaSO_4 formado (também conhecido como gesso natural) precipita a partir da solução. Em um grande reator de batelada agitado, o ácido sulfúrico é adicionado lentamente ao caldo contendo 3HP concentrado, durante o período de 15-25 minutos para formar lentamente precipitado de gesso natural. O ácido sulfúrico é adicionado até que o caldo concentrado atinja um pH de 1,7-1,8.

[0089] A etapa de acidificação pode ser executada como um processo em batelada ou contínuo. A operação de um processo de acidulação contínuo tem a vantagem de processar grandes volumes de caldo contendo 3HP concentrado sem a necessidade de um arranjo de tanques de acidulação. Como um exemplo de uma etapa de acidulação contínua, para um fluxo de caldo de 115 m³/h, o tanque de acidulação tipicamente tem um volume maior que 40 m³, requerendo

tipicamente um tempo de residência de pelo menos 20 minutos. A taxa de dosagem de ácido sulfúrico é controlada de modo que o pH da solução esteja entre 1,6 e 1,8.

[0090] Clarificação para remover gesso natural: Com referência à Figura 1, etapa 5, o caldo de 3HP acidulado contendo partículas de gesso natural é, em seguida, clarificado para remover o gesso natural. Combinada com a etapa de acidificação, a etapa de clarificação remove mais de 95% do cálcio no caldo antes da acidulação. A suspensão pastosa de caldo de 3HP acidulado contendo gesso natural é alimentada para um filtro de banda para filtrar as partículas de gesso natural. Uma torta de filtro de gesso natural forma-se no topo do filtro à medida que o filtrado permeia a torta e o filtro. Um vácuo é aplicado à banda para ajudar a extrair o caldo através do filtro. A torta de gesso natural contém caldo de 3HP residual. Portanto, para aumentar a recuperação de 3HP, a água é aspergida sobre a torta de gesso natural lavando o caldo a partir da torta como filtrado. Para aumentar ainda mais a recuperação de 3HP, um estágio adicional de lavagem é realizado e o filtrado é coletado. Para reduzir a quantidade de água usada para a lavagem, um sistema de lavagem de contracorrente é empregado. A água fresca é aplicada ao segundo (2°) estágio de lavagem. O filtrado da lavagem é usado no primeiro (1°) estágio de lavagem.

[0091] A espessura da torta de gesso natural é tipicamente mantida a 2,5 centímetros (1 polegada) ou mais delgada, de modo que o filtrado pode permear facilmente a torta e o filtro. À medida que a concentração de 3HP no caldo de fermentação evaporado que alimenta as etapas de acidulação aumenta, a vazão ou permeação de 3HP através da torta de gesso natural diminui. A Tabela 10-1 mostra a correlação entre a concentração de equivalentes de 3HP que alimenta a acidulação e a vazão de caldo resultante através do filtro. Tipicamente, a etapa de evaporação antes da etapa de acidificação é realizada de uma maneira que fornece um concentrado de caldo em equivalentes de 3HP, em que a concentração de equivalente de 3HP é

abaixo de 350 g/L, de preferência, abaixo de 330 g/L.

Tabela 10-1. Vazão do caldo através da torta de filtro quando a etapa de acidificação é realizada em caldos concentrados contendo diferentes concentrações de equivalentes de 3HP. A espessura da torta está perto de 2,5 centímetros (1 polegada) de espessura. O fluxo é medido como ml de caldo filtrado por minuto por cm² de área superficial do filtro.

Concentração de 3HP (g/L)	Fluxo (ml/min/cm ²)
99	2,6
158	2,4
199	1,7
231	0,8
279	0,2
356	<0,05

[0092] Como pode ser visto a partir da Tabela 10-1, a concentração de equivalente de 3HP do caldo imediatamente antes da acidulação é, de preferência, menor que 330 gramas de equivalentes de 3HP/litro de caldo.

[0093] Outros dispositivos de filtração, como um filtro-prensa ou centrífuga também podem ser usados para realizar a remoção de gesso natural (por exemplo, etapa de clarificação).

[0094] Desmineralização/Troca de Íons: Com referência à Figura 1, etapa 6, o caldo de 3HP clarificado é, em seguida, tratado para reduzir os íons sulfato e íons fosfato totais presentes no caldo para produzir uma solução aquosa com redução de íons. O caldo é passado através de uma coluna de troca catiônica primeiro para remover o cálcio residual, assim como outros cátions, como potássio e manganês. Como a capacidade da resina catiônica é consumida, alguns dos cátions começam a avançar e saem com a solução contendo 3HP efluente. Quando isso acontece, a água é alimentada através da coluna para eluir o 3HP residual na coluna. A coluna é então regenerada com solução de HCl, enxaguada com água, e em seguida, colocada novamente em serviço.

[0095] O efluente de 3HP fora da coluna catiônica é, em seguida, introduzido em uma coluna de ânions, onde os ânions são removidos, em particular, ânions de fosfato e de sulfato. Uma vez que as concentrações de sulfato e fosfato podem afetar as subseqüentes etapas de destilação, é desejável controlar a concentração de sulfato e fosfato na produção final dos trocadores de íons. Por causa de sua densidade de carga, os íons fosfato tendem a avançar primeiro. Quando os níveis de sulfato começam avançar, a água é alimentada à coluna para eluir para fora qualquer 3HP residual. A coluna é regenerada com uma solução de NaOH, enxaguada com água, e em seguida, colocada novamente em serviço.

[0096] As propriedades da solução aquosa com redução de íons compreendendo 3HP que é obtido a partir da desmineralização descrita acima são indicadas na Tabela 10-2.

Tabela 10-2. Dados da corrente para os componentes chaves depois de cada etapa do processo de recuperação de 3HP descrita acima nos Exemplos 9 e 10.

	Fermen- tação	Remoção de Células:	Evaporação	Clarificação	Desmineralização
Concen- tração de equiva- lentes de 3HP	80 g/L	75 g/L	240 g/L	240 g/L	220 g/L
Ca	10000 ppm	10000 ppm	25000 ppm	200-500 ppm	20 ppm
Sulfato	200 ppm	200 ppm	400-700 ppm	5000-10000 ppm	200 ppm
Fosfato	300 ppm	300 ppm	500-800 ppm	500-800 ppm	500 ppm
pH	4,1	4,1	4,1	1,7	1,7

[0097] A Tabela 10-2 mostra que uma solução aquosa com redução de

íons contendo 3HP pode ser eficazmente produzida em grande escala tendo uma concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total menor que 3.000 ppm e, em alguns casos, menor que 1000 ppm.

Exemplo 11

[0098] Agora com referência à Figura 2, neste exemplo, a solução aquosa com redução de íons contendo 3HP do Exemplo 10 é alimentada a um sistema de recompressão de vapor térmico de três estágios. Assim, sob as condições de pressão de 39 kPa (0,39 bar) e cada estágio tendo uma temperatura de 80°C a 85°C, a concentração da solução aquosa com redução de íons é aumentada de 21% em peso de 3HP (220 g/L de 3HP) para 62 % em peso de 3HP. O vapor de água condensado do processo de evaporação é reciclado para uso na fermentação e/ou para a lavagem da desmineralização.

[0099] A solução concentrada contendo 3HP é então alimentada para uma série de duas colunas de destilação. Nestas colunas, o 3HP e a água saem no destilado, enquanto que as impurezas, como oligômeros de 3HP e açúcares residuais saem do fundo das colunas. A primeira coluna opera a uma pressão de 4,7 kPa (35 mm Hg) e uma temperatura interna de 135°C. A alimentação para a segunda coluna de destilação é o produto de fundo não vaporizado a partir da primeira etapa de destilação. A segunda coluna opera a uma pressão de 0,4 kPa (3 mmHg) e a uma temperatura de 125°C. Os destilados a partir das colunas de destilação são condensados em um condensador contra água resfriada, resultando em um produto final de 60% em peso de 3HP.

[0100] Este exemplo (quando comparado com o Exemplo 12, abaixo) fornece menores custos de capital e de energia quando comparado com o Exemplo 12.

Exemplo 12

[0101] Com referência à Figura 3, se a recuperação global mais elevada de 3HP a partir do caldo de fermentação é desejável em detrimento de custos de energia mais elevados e custos de capital mais elevados, então o Exemplo

12 é preferencial. O Exemplo 12 contém as mesmas operações unitárias que o Exemplo 11, mas a ordem em que as operações são realizadas foi modificada.

[0102] Neste exemplo, a solução aquosa com redução de íons contendo 3HP do Exemplo 10 é alimentada a uma série de duas colunas de destilação. Nestas colunas, o 3HP e a água saem no destilado, enquanto que as impurezas, como oligômeros de 3HP e açúcares residuais saem do fundo das colunas. A primeira coluna opera a uma pressão de 4,7 kPa (35 mm Hg) e uma temperatura interna de 135°C. A segunda coluna opera a uma pressão de 0,4 kPa (3 mmHg) e a uma temperatura de 125°C a 150°C. Os destilados das colunas de destilação são condensados em um condensador contra água resfriada, resultando em um produto final de 21% em peso de 3HP. Quando comparada com o Exemplo 11, a concentração de 3HP é menor na coluna de destilação no Exemplo 12. Isto permite que a coluna opere a temperaturas mais baixas e impacte a termodinâmica para aumentar a recuperação global de 3HP. A concentração mais baixa também significa que água adicional deve ser vaporizada para o destilado (levando a um aumento dos custos de energia) e uma unidade total maior é necessária para vaporizar um volume maior.

[0103] O caldo destilado é então alimentado a um sistema de recompressão de vapor térmico de três estágios. Assim, sob as condições de pressão de 39 kPa (0,39 bar) e cada estágio tendo uma temperatura de 80°C a 85°C, a concentração do caldo desmineralizado é aumentada de 21% em peso de 3HP para 60% em peso de 3HP. O vapor de água condensado do processo de evaporação é reciclado para uso na fermentação e/ou para a lavagem da desmineralização.

Exemplo 13

[0104] A etapa de destilação, quer do Exemplo 11 ou do Exemplo 12, pode ser modificada por adição de uma etapa de separação por arraste a vapor opcional. Na separação por arraste a vapor, o vapor é adicionado ao fundo da coluna de destilação, fornecendo massa adicional em que o 3HP possa vaporizar. Isto tem o efeito de aumentar a recuperação global de 3HP do

processo, ao mesmo tempo aumentando o consumo de energia, e reduzindo a concentração final do 3HP recuperado. A separação por arraste a vapor seriam tipicamente usada com uma solução aquosa com redução de íons contendo 3HP tendo pelo menos 40% em peso de 3HP, de preferência, pelo menos 50% em peso de 3HP.

[0105] Como um exemplo, mas de modo nenhum limitando o seu uso, a Figura 4 demonstra o efeito da adição da separação por arraste a vapor para a recuperação total em uma coluna de destilação com uma alimentação de 60% em peso de 3HP. A Figura 4 mostra que, à medida que a taxa de alimentação de vapor introduzido em um sistema de destilação é aumentada (em relação à taxa de alimentação da solução contendo 3HP), a porcentagem de 3HP global que é recuperado no destilado aumenta. Entretanto, em geral, à medida que a razão da taxa de alimentação de vapor: taxa de alimentação de 3HP aumenta, o uso de energia necessária aumenta e a concentração de 3HP no destilado diminui.

[0106] Os custos de energia e os rendimentos obtidos a partir dos Exemplos 11 e 12, com e sem separação por arraste a vapor, estão listados na Tabela 13-1 abaixo:

Tabela 13-1. Tabela 13-1. Comparação de recuperação de 3HP e uso de energia com base na configuração das etapas de evaporação e destilação.

Exemplo	Alterações na Recuperação de 3HP (% Relativa para o Exemplo 11)	Uso de energia na evaporação e destilação (Relativo ao Exemplo 11)	Concentração final de 3HP (p%)
Exemplo 11	0%	1,0	60 %p
Exemplo 12	3%	1,75	60 %p
Exemplo 11 com Separação por Arraste a Vapor	3%	1,2	55 %p

[0107] A Tabela 13-1 mostra que a recuperação relativa de 3HP a partir de um método que usa evaporação antes da destilação é ligeiramente mais baixa do que a recuperação a partir de um primeiro método que destila 3HP e, em seguida, aumenta a concentração com o uso de evaporação. Entretanto, como pode ser visto a partir da Tabela 13-1, um sistema que usa uma etapa de destilação para separar 3HP a partir de outros componentes de uma solução aquosa com redução de íons contendo 3HP e, em seguida, utiliza evaporação para aumentar a concentração do 3HP, utiliza muito mais energia do que um sistema semelhante ao descrito no Exemplo 11.

[0108] Todas as patentes, pedidos de patente (incluindo pedidos provisórios), e publicações aqui citados são incorporados por referência como se incorporados individualmente para todos os propósitos. Salvo indicação em contrário, todas as partes e porcentagens são em peso e todos os pesos moleculares são pesos moleculares médios ponderais. A descrição detalhada acima foi dada para maior clareza de compreensão apenas. Nenhuma limitação desnecessária deve ser entendida a partir da mesma. A invenção não está limitada aos detalhes exatos representados e descritos, as variações evidentes para um versado na técnica vão ser incluídas no escopo da invenção definida pelas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA RECUPERAR UMA COMPOSIÇÃO ENRIQUECIDA EM ÁCIDO 3-HIDROXIPROPIÔNICO a partir de um caldo de fermentação compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo, o método caracterizado por compreender as etapas de:

(a) fornecer o caldo de fermentação tendo um pH de cerca de 2 a cerca de 8, que compreende:

ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo, e
íons sulfato e íons fosfato;

(b) aumentar a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) a partir de cerca de 100 a cerca de 500 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo por evaporação de pelo menos uma porção do líquido presente no caldo de fermentação;

(c) acidificar o caldo de fermentação da etapa (b) para baixar o pH para cerca de 1 a cerca de 3, para formar uma solução aquosa compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico;

(d) reduzir a concentração de íons de sulfato e de íons de fosfato total da solução aquosa para produzir uma solução aquosa com redução de íons compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico;

(e) destilar a solução aquosa com redução de íons a um pH de cerca de 1 a cerca de 3 por aplicação de vácuo e calor para a solução aquosa com redução de íons para formar um produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico; e

(f) recuperar o produto de destilação aquoso compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico a uma concentração de pelo menos trinta por cento em peso do produto de destilação aquoso e sendo que o produto de destilação aquoso compreende menos de cinco partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico presente.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação é aumentada para entre cerca de 140 a cerca de 400 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por compreender adicionalmente antes da etapa de destilação (e):

(g) aumentar a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico na solução aquosa com redução de íons da etapa (d) de cerca de 30 por cento em peso para cerca de 70 por cento em peso da solução por evaporação de uma porção do líquido presente na solução aquosa com redução de íons.

4. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por compreender adicionalmente a etapa (h) de reduzir a quantidade de células de micro-organismos presentes no caldo de fermentação antes da etapa (d).

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a etapa de redução (h) ocorre antes da etapa de acidificação (c).

6. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por compreender adicionalmente a etapa (i) de redução da quantidade de gesso natural presente na solução aquosa compreendendo ácido 3-hidroxipropiônico antes da etapa (d).

7. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que:

a concentração de íons de sulfato e íons de fosfato total é reduzida para menos que cerca de 3.000 ppm na etapa (d);

a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico em solução aquosa com redução de íons antes da destilação da etapa (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso;

a etapa de destilação (e) compreende o aquecimento da solução aquosa com redução de íons a uma temperatura de cerca de 130°C a cerca de 150°C;

a etapa de destilação (e) é realizada a uma pressão absoluta de

cerca de 1,3 a cerca de 4,7 kPa (cerca de 10 a cerca de 35 mm Hg); e

o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de 0,5 partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico.

8. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o caldo de fermentação tem um pH de cerca de 2 a cerca de 5 na etapa (a).

9. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o ácido 3-hidroxipropiônico é recuperado na etapa (f) a uma concentração de pelo menos cerca de quarenta por cento em peso do produto de destilação aquoso.

10. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de três partes em peso de ácido acrílico por cem partes em peso do ácido 3-hidroxipropiônico presente.

11. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o produto de destilação aquoso recuperado na etapa (f) contém menos que cerca de 1 parte em peso de ácido acrílico por cem partes em peso de ácido 3-hidroxipropiônico.

12. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de destilação (e) compreende o aquecimento da solução aquosa com redução de íons a uma temperatura de cerca de 120°C a cerca de 180°C.

13. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido 3-hidroxipropiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação da etapa (a) é de cerca de 30 a cerca de 200 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxipropiônico por litro de caldo.

14. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a etapa (d) de reduzir a concentração de íons

de sulfato e íons de fosfato total da solução aquosa é realizada através do uso de um trocador de íons.

15. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido 3-hidroxi propiônico na solução aquosa com redução de íons antes da etapa de destilação (e) é de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido 3-hidroxi propiônico e/ou sais do mesmo no caldo de fermentação é aumentada para entre cerca de 200 a cerca de 330 gramas de equivalentes de ácido 3-hidroxi propiônico por litro de caldo.

FIG. 1

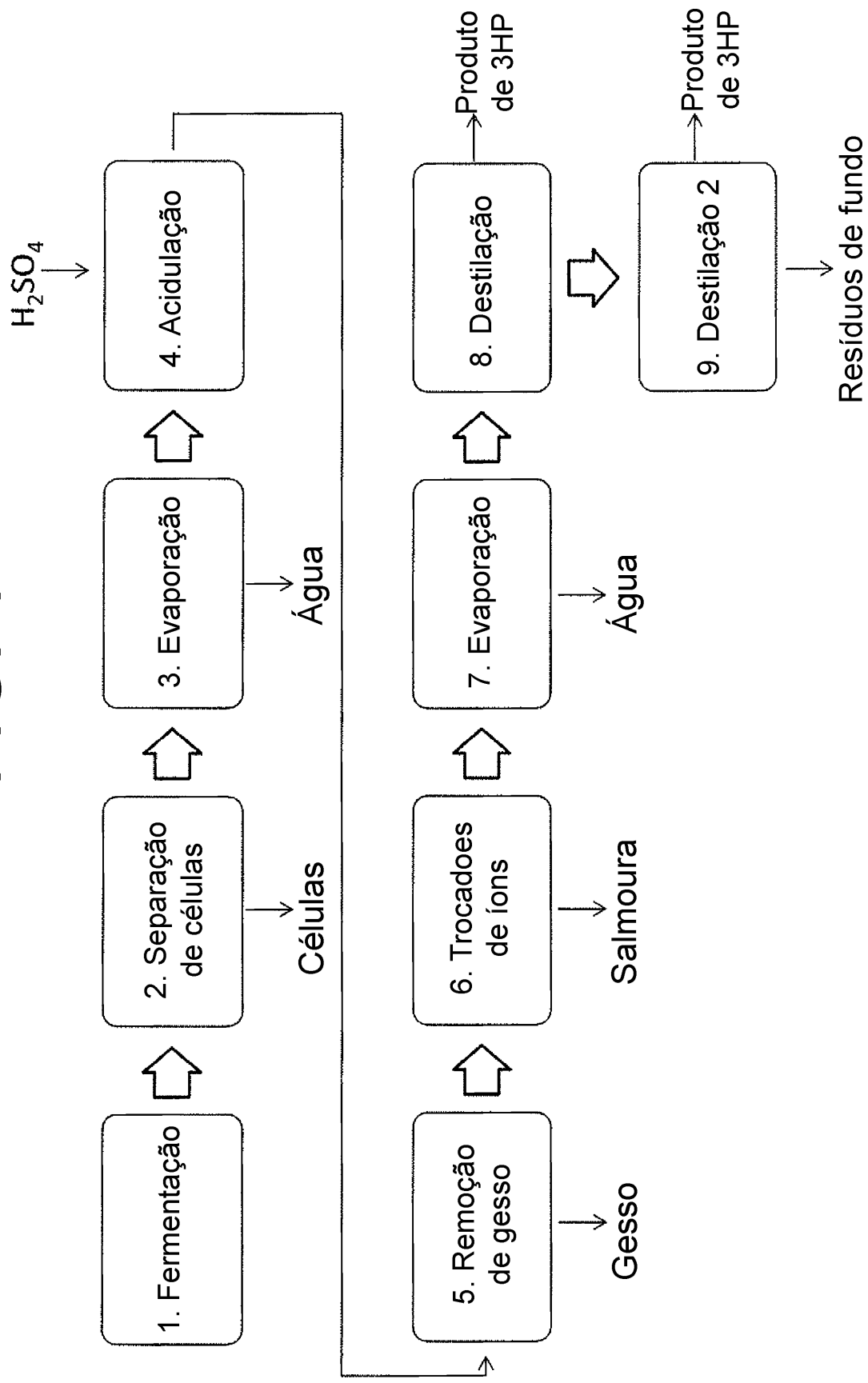


FIG. 2

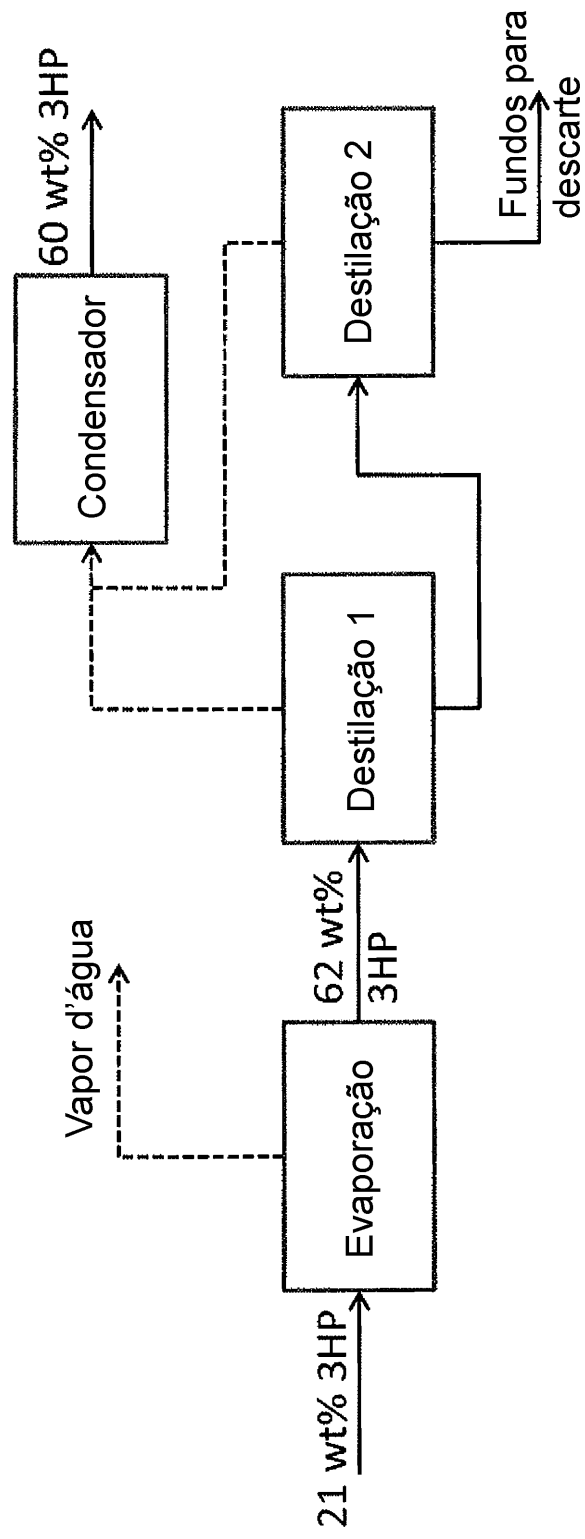


FIG. 3

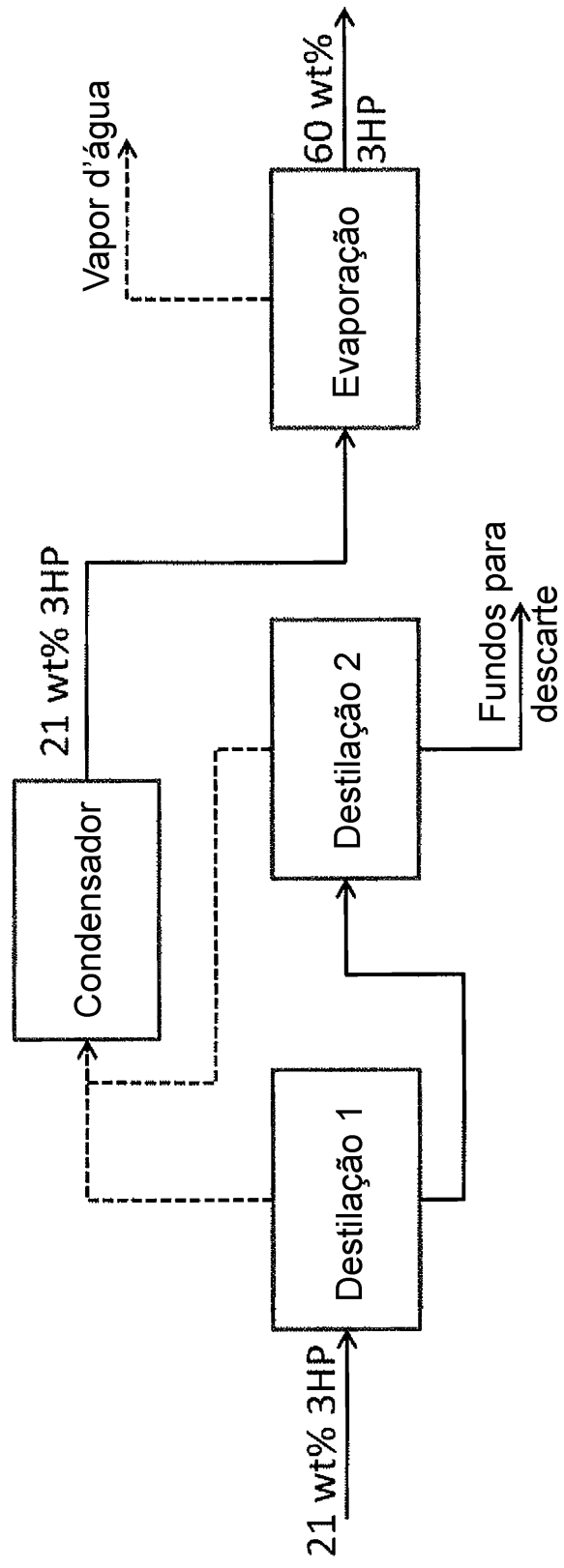


FIG. 4

Efeito do vapor de remoção sobre a recuperação de destilação de 3HP

