

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 novembre 2017 (16.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/194700 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 51/44 (2006.01) C07C 59/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/061386

(22) Date de dépôt international :
11 mai 2017 (11.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2016/5333 11 mai 2016 (11.05.2016) BE

(71) Déposant : GALACTIC S.A. [BE/BE] ; Place
d'Escanaffles 23, B-7760 Escanaffles (BE).

(72) Inventeurs : WILLOCQ, Jonathan ; Place d'Escanaffles
23, B-7760 Escanaffles (BE). COSZACH, Philippe ; Place
d'Escanaffles 23, B-7760 Escanaffles (BE). BOGAERT,
Jean-Christophe ; Place d'Escanaffles 23, B-7760 Escanaffles (BE).

(74) Mandataire : PRONOVEM - OFFICE VAN MALDE-
RERN ; Ave. Josse Goffin 158, B-1082 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING AN AQUEOUS LACTIC ACID SOLUTION

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE LACTIQUE

(57) Abstract: The present invention concerns a method for purifying an aqueous lactic acid solution, obtained from a fermentation medium or from any other source previously cleared of solid substances and/or of biomass that may be present and ionic substances, characterised in that it comprises the two following steps: a. Concentration of the lactic acid solution until a concentration of between 85 and 95% is reached, preferably of between 90 and 95%, i.e. between 15 and 5% free water or preferably between 10 and 5% free water; b. Distillation in a multi-stage column comprising three areas and allowing the separation, in a single step, of the lactic acid, volatile compounds and the heaviest impurities.

(57) Abrégé: La présente invention se rapporte à un procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique, obtenue à partir d'un milieu de fermentation ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques, caractérisé en ce qu'il comprend les deux étapes suivantes: a. Une concentration de la solution d'acide lactique jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 85 et 95%, préférentiellement entre 90 et 95%, soit 15 à 5 % d'eau libre ou préférentiellement 10 à 5 % d'eau libre; b. Une distillation en colonne multi-étagée comportant trois zones et permettant la séparation en une seule étape de l'acide lactique, des composés volatils et des impuretés plus lourdes.



WO 2017/194700 A1

Procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique

5

Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique, obtenue à partir d'un milieu de fermentation ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques.

10

État de la technique

[0002] Plusieurs procédés industriels de polymérisation de l'acide lactique ont été développés ces dernières années avec plus ou moins de succès. Une des voies préférées pour la production de PLA étant la polymérisation par ouverture de cycle. Cependant, quelque soit la voie envisagée (ouverture de cycle ou polycondensation), elle nécessite un acide lactique de départ d'une très grande pureté et donc débarrassé des impuretés issues de la fermentation des sucres ou de phénomènes de dégradation pouvant apparaître durant sa production.

15

[0003] Le brevet EP0986532 décrit un procédé de purification de l'acide lactique obtenu par fermentation comprenant un prétraitement sur colonnes ioniques, une double étape de concentration de la solution d'acide lactique avec élimination de la totalité de l'eau libre et une distillation de l'acide concentré. Cependant, bien que ce procédé génère un acide lactique de qualité pour une grande partie des applications du marché traditionnel, il ne permet pas une séparation optimale des impuretés, telles que les mono- ou di-acides organiques, les alcools, les aldéhydes, etc... lors des étapes de purification. En effet, certaines de ces impuretés ont des volatilités telles qu'elles se retrouvent dans l'acide lactique purifié. Or ces impuretés provoquent, lors des étapes de synthèse du lactide (cyclisation de l'acide lactique), une augmentation de la couleur lors de l'étape de polycondensation ou un « blocage » de la réaction de back biting. Par ailleurs, elles sont aussi de nature à pouvoir désactiver les catalyseurs de polymérisation ou cyclisation couramment utilisés.

20
25
30

[0004] Le brevet US1594843 décrit une technique de purification de l'acide lactique par distillation instantanée (flash) d'une solution aqueuse d'acide lactique. Aucune référence n'est faite quant aux impuretés volatiles susceptibles de perturber la polymérisation néanmoins il apparaît évident à l'homme du métier qu'une distillation flash ne permet pas

35

d'obtenir une sélectivité suffisante pour séparer les différents constituants volatiles d'une solution.

[0005] Le brevet EP1232137, quant à lui, décrit une technique de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique à l'aide d'au moins deux étapes de distillation, la solution étant mise en phase vapeur lors de la première étape de distillation et véhiculée vers une colonne de distillation. Le fait de recourir à deux étapes successives de distillation implique à la fois d'importants coûts d'investissement mais également des coûts opératoires, principalement énergétique, très élevés. De plus, les temps de séjour plus élevés de part la présence de deux colonnes successives, entraînent des dégradations plus nombreuses impactant sur la pureté et la couleur de l'acide lactique final.

[0006] Il existe donc un besoin pour une méthode économiquement efficiente de purification de l'acide lactique permettant l'élimination aussi bien des impuretés non-volatiles que des impuretés volatiles de type acides ou alcools de manière à obtenir un acide lactique purifié d'un grade permettant sa polymérisation dans des conditions optimales pour la production d'acide polylactique.

Éléments caractéristiques de l'invention

[0007] La présente invention se rapporte à un procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique, obtenue à partir d'un milieu de fermentation ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques, caractérisé en ce qu'il comprend les deux étapes suivantes :

- a. Une concentration de la solution d'acide lactique jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 85 et 95%, préférentiellement entre 90 et 95%, soit 15 à 5 % d'eau libre ou préférentiellement 10 à 5 % d'eau libre ;
- b. Une distillation en colonne multi-étagée comportant trois zones et permettant la séparation en une seule étape de l'acide lactique, des composés volatils et des impuretés plus lourdes.

30 Brève description des figures

[0008] La figure 1 montre schématiquement le procédé de purification de l'acide lactique selon une forme d'exécution de la présente invention.

[0009] La figure 2 montre schématiquement la deuxième étape (purification de l'acide lactique par distillation) du procédé selon une forme d'exécution de la présente invention.

Description détaillée de l'invention

[0010] La présente invention décrit un procédé de purification de l'acide lactique
5 provenant d'une solution aqueuse de cet acide telle qu'obtenue d'un milieu de fermentation
ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la
biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques par toute technique
connue de l'homme de l'art comme par exemple les résines échangeuses ioniques, l'utilisation
d'amines grasses quaternisées, la chromatographie,... La figure 1 illustre le procédé de
10 purification de l'acide lactique (AL) tel qu'il y est fait référence dans la présente invention. Ce
procédé de l'invention comprend essentiellement les étapes suivantes:

[0011] 1. Concentration de la solution d'acide lactique

[0012] Cette étape de l'invention consiste en la concentration rapide et à basse
15 température de la solution d'acide lactique jusqu'à atteindre une concentration comprise entre
85 et 95%, préférentiellement entre 90 et 95%. Une approche préférée de la présente
invention envisage la conduite de cette évaporation sous pression réduite, maintenue entre
40 et 500 mbar absolus et préférentiellement entre 50 et 250 mbar, afin d'assurer une
température d'ébullition de la solution aussi basse que possible. Cette étape de l'invention est
20 réalisée par toute technique connue de l'homme de l'art, telle que, par exemple, la couche
mince et plus particulièrement l'évaporation en film ruisselant. Un mode préféré de cette étape
de l'invention est d'utiliser une technique permettant un temps séjour minimal afin de réduire
l'oligomérisation et ainsi améliorer le rendement global.

[0013] Selon un mode préféré de réalisation du procédé de l'invention, cette
25 étape est directement suivie de l'étape de distillation, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune période
de stockage de la solution concentrée d'acide lactique entre les deux étapes du procédé.
Cependant, selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, on peut, afin de
faciliter le transfert entre l'étape de concentration de la solution d'acide lactique et l'étape de
distillation, prévoir une période de stockage limitée de la solution concentrée d'acide lactique,
30 c'est-à-dire une période comprise entre 0 et 24h, préférentiellement entre 0 et 120 min, plus
préférentiellement entre 0 et 15 min, avant de la transférer à l'étape de distillation. Dans ce
mode particulier de réalisation du procédé de l'invention et en fonction de la température de
stockage, l'impact de cette période de stockage sera plus ou moins marqué (par ex. : un
stockage même prolongé (48h voire plus) à une température inférieure à 20°C aura un impact
35 moindre qu'un stockage de 2h à 140°C).

[0014] 2. Purification de l'acide lactique par distillation

[0015] Cette étape se caractérise en ce que la solution concentrée d'acide lactique est soumise à une distillation en colonne multi-étagée comportant trois zones (figure 2) et contient un garnissage limitant au maximum le « hold up » (volume mort) et les pertes de charges, ce garnissage sera préférentiellement de type structuré. L'apport calorifique est assuré par un rebouilleur positionné en pied de colonne permettant de réduire au maximum toute dégradation thermique ou chimique, il s'agira préférentiellement d'un évaporateur de type couche mince à surface raclée ou non. La température de la paroi de l'évaporateur est maintenue entre 80 et 200°C, préférentiellement entre 100 et 180°C, plus préférentiellement entre 130 et 170°C. En tête de colonne se trouve un système de condensation ainsi qu'un système de reflux. L'acide lactique issu de l'étape 1 est alimenté dans la colonne au-dessus du rebouilleur (A). L'eau et les impuretés volatiles sont éliminées en tête de colonne (C) alors que l'acide lactique purifié est extrait sous forme liquide via une extraction latérale située entre l'alimentation et la tête de colonne (B). Enfin, les molécules les plus lourdes sortent en pied de colonne (D) et/ou bouclent sur le rebouilleur. L'utilisation d'une colonne unique permet de diminuer fortement les temps de résidence et donc les phénomènes de dégradation thermique et chimique, améliorant ainsi le rendement de la distillation mais également la pureté de l'acide lactique (en évitant la contamination).

[0016] La pression est comprise entre 10⁻³ et 100 mbar absolus, préférentiellement entre 10⁻¹ et 20 mbar absolus, plus préférentiellement entre 1 et 10 mbar. L'unité est dûment opérée dans une gamme de températures comprise entre 80 et 200°C et une pression comprise entre 10⁻³ et 100 mbar absolus, préférentiellement dans une gamme de températures comprise entre 100 et 180°C et une pression comprise entre 10⁻¹ et 20 mbar absolus. Plus préférentiellement, l'unité est opérée dans une gamme de températures comprise entre 130 et 170°C et une pression comprise entre 1 et 10 mbar absolus. Selon une variante améliorée, mais non essentielle de la présente invention, le résidu de purification peut être dirigé vers un second distillateur dans lequel les conditions de température et de pression sont plus drastiques. L'acide lactique issu de cette post-distillation et partiellement purifié peut être recyclé soit vers l'alimentation du distillateur principal, soit en amont du procédé.

[0017] Le résidu peut également être avantageusement recyclé, après hydrolyse en acide lactique, directement dans le flux d'entrée de la présente invention ou au niveau d'une des étapes de la pré-purification dans les procédés connus de production d'acide lactique (par exemple la chromatographie, les résines échangeuses d'ions, ...). Ce recyclage sera d'autant plus aisé que les impuretés volatiles responsables de la couleur ont été éliminées lors de l'étape de distillation.

[0018] D'autres détails et particularités de l'invention, donnés ci-après à titre d'exemples non-limitatifs, ressortent de la description comme quelques formes possibles de sa réalisation.

5 Exemples

[0019] **Exemple 1**

[0020] L'objectif de cet exemple est de prouver l'amélioration de la qualité de l'acide lactique par le procédé de l'invention par rapport à l'état de l'art.

[0021] Une solution d'acide lactique à 15% obtenue à partir d'un milieu de
10 fermentation, débarrassée de la biomasse par filtration, de la couleur par passage sur charbon ainsi que des différentes substances ioniques par passage sur résine cationique et anionique, est séparée en deux flux : « témoin » et « invention ».

[0022] Dans une première expérience le flux « témoin » est concentré en deux
15 étapes jusqu'à 100%, toute l'eau libre étant éliminée, conformément au brevet EP0986532. Il est alors alimenté sur un évaporateur couche-mince à surface raclée ayant une surface d'échange de 500 cm², surmonté d'un condenseur, afin de distiller l'acide lactique. Le fluide caloporteur circulant dans l'évaporateur est de l'huile thermique à 150°C, le vide appliqué sur l'installation est de 10 mbar absolu. L'acide lactique à distiller est alimenté à un débit de un litre par heure à l'aide d'une pompe péristaltique. L'acide lactique est récupéré avec un
20 rendement de 56%.

[0023] Dans une seconde expérience, le flux « invention », est concentré en une
seule étape à 95% (soit 5% d'eau résiduelle) dans un évaporateur à film ruisselant, il est ensuite distillé sur une colonne à garnissage structuré de type Sulzer EX. La colonne de
25 distillation est décomposée en 3 zones : la zone allant du rebouilleur à l'alimentation (figure 2, A) comporte une hauteur de garnissage mesurant 5,5 cm, celle de l'alimentation à l'extraction (figure 2, B) comporte une hauteur de garnissage de 11 cm et celle de l'extraction à la tête de colonne une hauteur de garnissage de 11 cm également. L'acide lactique à 95% est alimenté au premier tiers de la colonne, tandis que l'acide lactique pur est soutiré, sous forme liquide, au deuxième tiers à l'aide d'une pompe péristaltique. Les composés les plus
30 volatils quant à eux sont récupérés en tête de colonne à l'aide d'un condenseur équipé d'un système de reflux. Ce dernier est paramétré afin de refluer les distillats à raison de 50%. En pied de colonne, le rebouilleur consiste en un évaporateur couche-mince à surface raclée ayant une surface d'échange de 500 cm². Le fluide caloporteur circulant dans l'évaporateur est de l'huile thermique à 170°C, le vide appliqué sur l'installation est de 10 mbar absolu.
35 L'acide lactique à distiller est alimenté à un débit de un litre par heure à l'aide d'une pompe péristaltique. Le rendement de distillation est de l'ordre de 53%.

[0024] Les résultats analytiques des acides lactiques distillés lors de ces deux premières expériences sont repris dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : caractéristiques principales de l'acide lactique « témoin » et de l'acide lactique « invention » après distillation

| | | [Acide lactique]^(a) (%) | Fresh Color (Hazen) | Heat Stability (Hazen) | [Eau]^(b) (%) |
|------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Témoin | Distillat | 99,67 | 17 | 94 | 1,0 |
| Invention | Produit d'intérêt (figure 2, B) | 99,89 | 12 | 23 | 0,7 |

(a) Déterminé par titrage

(b) Déterminé par Karl Fisher

Tableau 2: analyse des impuretés organiques de l'acide lactique « témoin » et de l'acide lactique « invention » après distillation

| | | [5-HMF] (c) (ppm) | [2-F] (c) (ppm) | [2FMK] (c) (ppm) | [MFA] (c) (ppm) | [Acide pyruvique]^(d) (g/l) | [Acide propionique]^(d) (g/l) |
|------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|--|
| Témoin | Distillat | 41,28 | 15,69 | 0,27 | 1,09 | 0,46 | 2,58 |
| Invention | Produit d'intérêt (figure 2, B) | 0,73 | 2,17 | 6,06 | 1,03 | 0,17 | 2,41 |

(a) Déterminé par HPLC UV

(b) Déterminé par HPLC acides organiques

5 HMF = 5-hydroxymethyl furfural

2-F = 2-Furfural

2-FMK = 2-furylmethylketone

MFA = 5-methyl-2-furaldehyde

[0025] Pour une même solution de départ, on remarque que l'acide lactique purifié obtenu par le procédé de l'invention présente une bien meilleure qualité que le résultat « témoin ». En effet, les paramètres de couleur (« Fresh Color » et « Heat-Stability ») sont bien plus bas pour l'acide lactique « invention ». On observe également une concentration près de 6 fois plus importante en molécules absorbant dans l'UV pour l'acide lactique « témoin » (58,33 ppm au total contre 9,99 ppm pour l'acide lactique purifié selon l'invention). L'impact sur la concentration en acide pyruvique est également significatif.

[0026] **Exemple 2**

[0027] Dans ce deuxième exemple, la même solution d'acide lactique à 15% de l'exemple 1 est concentré en une seule étape à 90% (soit 10% d'eau résiduelle), il est ensuite

distillé sur une colonne à garnissage structuré de type Sulzer EX selon le principe de l'invention dans les mêmes conditions et sur le même appareillage que ceux décrits dans l'exemple 1. Le rendement de distillation est de l'ordre de 51%.

[0028] Les résultats analytiques de l'acide lactique distillé sont repris dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : caractéristiques principales de l'acide lactique et du distillat obtenu après traitement

| | | [Acide lactique] ^(a) (%) | Fresh Color (Hazen) | Heat Stability (Hazen) | [Eau] ^(b) (%) |
|------------------|------------------------------------|--|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Invention | Produit d'intérêt (figure 2, B) | 99,73 | 11 | 18 | 0,8 |

- 10 (a) Déterminé par titrage
(b) Déterminé par Karl Fisher

Tableau 4: analyse des impuretés organiques de l'acide lactique obtenu après traitement

| | | [5-HMF] (c) (ppm) | [2-F] (c) (ppm) | [2FMK] (c) (ppm) | [MFA] (c) (ppm) | [Acide pyruvique] ^(d) (g/l) | [Acide propionique] ^(d) (g/l) |
|------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|---|---|
| Invention | Produit d'intérêt (figure 2, B) | 0,69 | 2,34 | 7,09 | 0,89 | 0,18 | 2,02 |

- (a) Déterminé par HPLC UV
(b) Déterminé par HPLC acides organiques
5 HMF = 5-hydroxymethyl furfural
2-F = 2-Furfural
2-FMK = 2-furylmethylketone
MFA = 5-methyl-2-furaldehyde

15

[0029] On remarque que l'acide lactique obtenu par le procédé de l'invention présente toujours d'aussi bons résultats que dans l'exemple 1. En effet, les paramètres de couleur (« Fresh Color » et « Heat-Stability ») sont du même ordre, et donc bien meilleurs que le produit obtenu par l'expérience « témoin » et ce même avec une concentration résiduelle d'eau de 10%. L'impact sur les molécules absorbant dans l'UV est également confirmé.

20

[0030] Exemple 3

[0031] Les acides lactiques « témoin » et « invention » purifiés de l'exemple 1, sont cyclisés et purifiés suivant le procédé décrit dans le brevet EP2222658.

25 **[0032]** Le lactide obtenu est ensuite polymérisé selon le procédé décrit dans le brevet BE1019059.

[0033] Dans cet exemple, « l'indice de jaune » (Yellow Index) permet de caractériser la pureté du PLA après polymérisation. Il s'agit d'un nombre calculé à partir de données spectrophotométriques, qui décrit le changement de couleur d'un échantillon de l'incolore au jaune. Selon la méthode ASTM, il y a une définition de la blancheur et du jaunissement. L'indice de jaunissement ASTM E-313-98 est utilisé pour déterminer dans quelle mesure la couleur d'un échantillon se déplace en dehors d'un blanc idéal. Dans le cas présent, « l'indice de jaune » a été mesuré sur un spectro-guide sphere gloss BYK S 6836. Les résultats analytiques du PLA « témoin » et du PLA « invention » sont repris dans le tableau 5.

10

Tableau 5: analyse de la couleur du PLA

| | Yellow Index |
|-------------------|--------------|
| PLA « témoin » | 8 |
| PLA « invention » | 2 |

[0034] On remarque que le PLA « invention » a un Yellow Index inférieur à celui du PLA « témoin », il est donc moins coloré et se rapproche plus d'un état de transparence.

15

Repères de référence

- 1 étape de concentration
- 2 étape de distillation
- 3 solution aqueuse de l'acide lactique (concentration AL 5-15%)
- 5 4 solution concentrée de l'acide lactique (concentration AL 85-95%)
- 5 l'eau et les impuretés volatiles
- 6 l'acide lactique purifié
- 7 résidu
- 8 vide

10

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique, obtenue à partir d'un milieu de fermentation ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques, caractérisé en ce qu'il comprend les deux étapes suivantes :
- 5 a. Une concentration de la solution d'acide lactique jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 85 et 95%, préférentiellement entre 90 et 95%, soit 15 à 5 % d'eau libre ou préférentiellement 10 à 5 % d'eau libre ;
- 10 b. Une séparation en une seule étape du flux concentré obtenu en (a) en un flux comportant l'acide lactique purifié, un flux comportant les impuretés volatiles et un flux comportant les impuretés plus lourdes.
2. Procédé de purification selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration (a) est réalisée sur un évaporateur couche mince et préférentiellement sur un évaporateur à film ruisselant.
- 15 3. Procédé de purification selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape de concentration (a) est effectuée à pression réduite, entre 40 et 500 mbar, préférentiellement entre 50 et 250 mbar.
- 20 4. Procédé de purification selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (b) de séparation est opérée dans une colonne de distillation, préférentiellement dans une colonne de rectification.
- 25 5. Procédé de purification selon les revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le flux comportant l'acide lactique purifié obtenu en (b) est extrait sous forme liquide via une extraction latérale.
- 30 6. Procédé de purification selon la revendication 4, caractérisé en ce que la colonne de distillation contient un garnissage structuré ou non limitant au maximum le temps de séjour et les pertes de charge.
- 35 7. Procédé de purification selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'apport calorifique de la colonne de distillation est assuré par un rebouilleur permettant de réduire au maximum toute dégradation thermique et chimique.

8. Procédé de purification selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rebouilleur sera préférentiellement un évaporateur de type couche mince à surface raclée ou non.

5

9. Procédé de purification selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température au niveau du rebouilleur est comprise entre 80 et 200°C, préférentiellement entre 100 et 180°C et plus préférentiellement entre 130 et 170°C.

10

10. Procédé de purification selon les revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la distillation est réalisée à une pression comprise entre 10^{-3} et 100 mbar absolus, préférentiellement entre 10^{-1} et 20 mbar absolus et plus préférentiellement entre 1 et 10 mbar absolus.

15

11. Procédé de purification selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes (a) et (b) du procédé sont séparées par une période de stockage comprise entre 0 et 24h, préférentiellement entre 0 et 120 min, plus préférentiellement entre 0 et 15 min.

20

12. Procédé de purification d'une solution aqueuse d'acide lactique, obtenue à partir d'un milieu de fermentation ou de toute autre source préalablement débarrassée des substances solides et/ou de la biomasse éventuellement présentes ainsi que des substances ioniques, caractérisé en ce qu'il consiste à :

a. Concentrer la solution d'acide lactique jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 85 et 95%, préférentiellement entre 90 et 95%, soit 15 à 5 % d'eau libre ou préférentiellement 10 à 5 % d'eau libre ;

25

b. Stocker la solution concentrée obtenue en (a) pendant une période ne dépassant pas 24h ;

30

c. Séparer en une seule étape le flux concentré obtenu en (a) et stocké en (b) en un flux comportant l'acide lactique purifié, un flux comportant les impuretés volatiles et un flux comportant les impuretés plus lourdes.

13. Procédé de purification selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape (c) de séparation est opérée dans une colonne de distillation, préférentiellement dans une colonne de rectification.

35

14. Equipement de purification selon l'une quelconque des revendications 1 et 13, caractérisé en ce que la solution d'acide lactique issue de l'étape (a) de concentration est alimentée dans la colonne, au-dessus du rebouilleur (A), l'acide lactique purifié est extrait, sous forme liquide, latéralement entre l'alimentation et la tête de colonne (B) tandis que l'eau et les impuretés volatiles sont éliminées en tête de colonne (C). Les molécules les plus lourdes sortent en pied de colonne (D) et/ou bouclent sur le rebouilleur.

15. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résidu de distillation peut être soit hydrolysé soit dirigé vers un second distillateur afin d'être recyclé soit vers l'alimentation du distillateur principal, soit en amont du procédé.

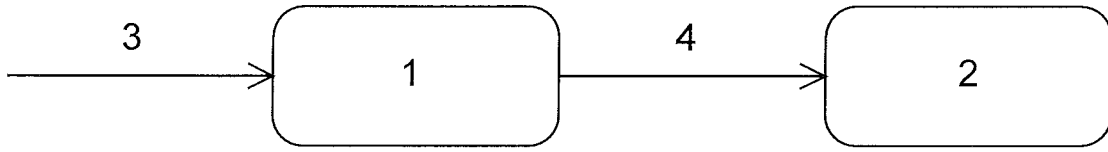


Fig. 1

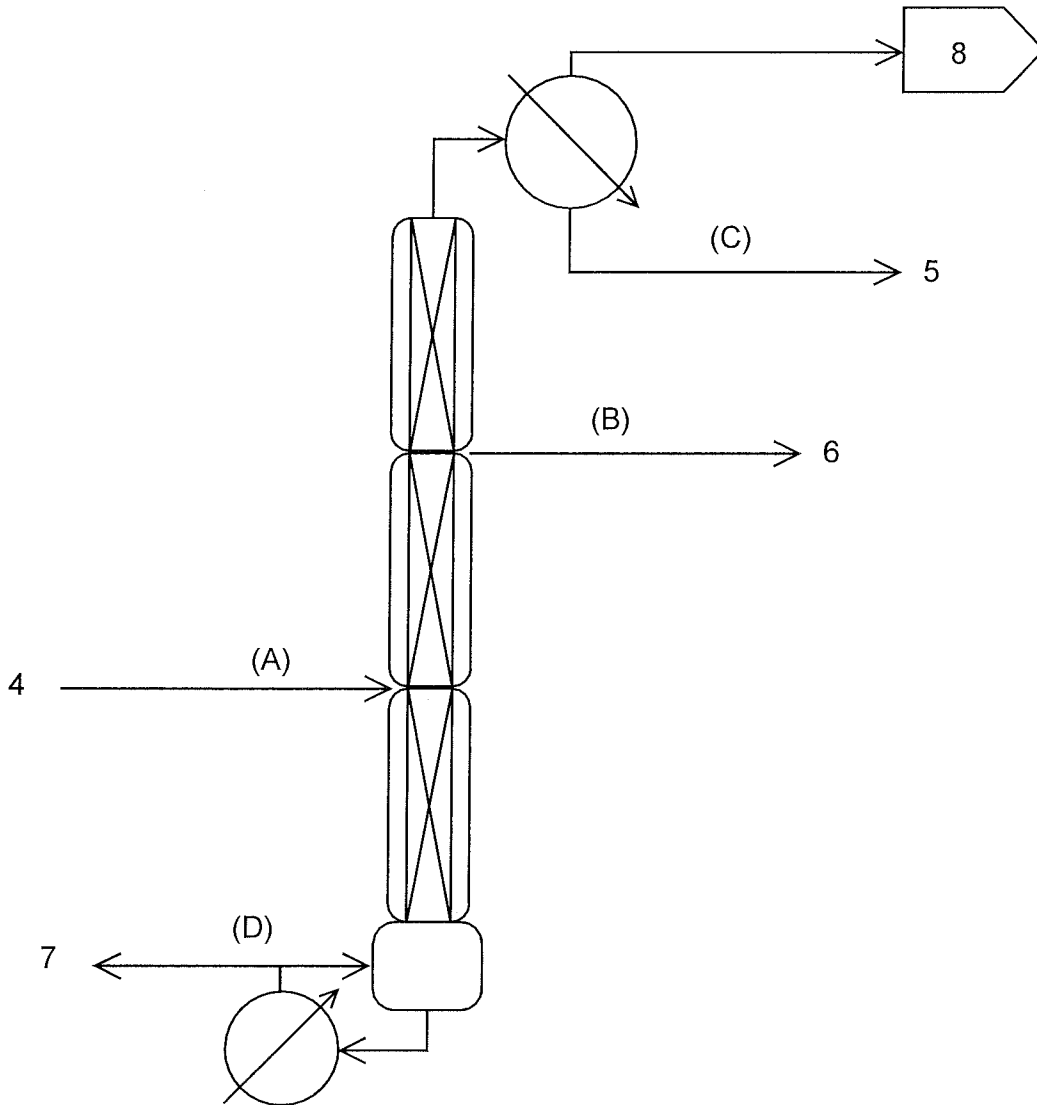


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/44 C07C59/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | KONSTANTINOS N GILNOS ET AL: "Design of Sidestream Distillation Columns", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT, EASTON, PA, US, vol. 24, no. 3, 1 July 1985 (1985-07-01), pages 822-828, XP001273142, ISSN: 0196-4305 page 823; figure 1 | 14 |
| X | WO 98/55442 A1 (BRUSSELS BIOTECH EN ABREGE 2B [BE]; GANSBERGHE FREDERIC VAN [BE]; BOGA) 10 December 1998 (1998-12-10) page 5, line 13 - page 9, line 19; claims; examples | 1-15 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 10 August 2017 | Date of mailing of the international search report 18/08/2017 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Zervas, Brigitte |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061386

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 01/38283 A1 (PURAC BIOCHEM BV [NL]; WINKELAAR HENDRIK MARTINUS [NL]; BREUGEL JAN VA) 31 May 2001 (2001-05-31) the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/061386

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| WO 9855442 | A1 | 10-12-1998 | AT 246166 T 15-08-2003 |
| | | | AU 737545 B2 23-08-2001 |
| | | | BE 1011197 A3 01-06-1999 |
| | | | BR 9809965 A 01-08-2000 |
| | | | CA 2301066 A1 10-12-1998 |
| | | | CZ 9904352 A3 17-05-2000 |
| | | | DE 69816815 D1 04-09-2003 |
| | | | DE 69816815 T2 15-04-2004 |
| | | | DK 0986532 T3 24-11-2003 |
| | | | EP 0986532 A1 22-03-2000 |
| | | | ES 2203959 T3 16-04-2004 |
| | | | HU 0004235 A2 28-04-2001 |
| | | | IL 132598 A 01-06-2004 |
| | | | JP 3782465 B2 07-06-2006 |
| | | | JP 2001506274 A 15-05-2001 |
| | | | KR 20010013394 A 26-02-2001 |
| | | | NO 995999 A 07-02-2000 |
| | | | NZ 501465 A 25-08-2000 |
| | | | PL 337447 A1 14-08-2000 |
| | | | PT 986532 E 31-12-2003 |
| | | | SK 166499 A3 12-06-2000 |
| US 6489508 B1 03-12-2002 | | | |
| WO 9855442 A1 10-12-1998 | | | |
| | | | |
| WO 0138283 | A1 | 31-05-2001 | AT 299487 T 15-07-2005 |
| | | | AU 2557301 A 04-06-2001 |
| | | | BR 0015808 A 06-08-2002 |
| | | | BR PI0015808 E2 25-02-2014 |
| | | | CN 1399623 A 26-02-2003 |
| | | | DE 60021279 D1 18-08-2005 |
| | | | DE 60021279 T2 18-05-2006 |
| | | | EP 1232137 A1 21-08-2002 |
| | | | ES 2244494 T3 16-12-2005 |
| | | | JP 5065561 B2 07-11-2012 |
| | | | JP 2003514885 A 22-04-2003 |
| | | | NL 1013682 C2 30-05-2001 |
| | | | US 7410556 B1 12-08-2008 |
| | | | US 2008257710 A1 23-10-2008 |
| | | | US 2008308402 A1 18-12-2008 |
| | | | US 2011089016 A1 21-04-2011 |
| | | | WO 0138283 A1 31-05-2001 |

| <p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C51/44 C07C59/08 ADD.</p> | | |
|--|---|---|
| <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p> | | |
| <p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> | | |
| <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C</p> | | |
| <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> | | |
| <p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data</p> | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | <p>KONSTANTINOS N GILNOS ET AL: "Design of Sidestream Distillation Columns", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT, EASTON, PA, US, vol. 24, no. 3, 1 juillet 1985 (1985-07-01), pages 822-828, XP001273142, ISSN: 0196-4305 page 823; figure 1</p> | 14 |
| X | <p>WO 98/55442 A1 (BRUSSELS BIOTECH EN ABREGE 2B [BE]; GANSBERGHE FREDERIC VAN [BE]; BOGA) 10 décembre 1998 (1998-12-10) page 5, ligne 13 - page 9, ligne 19; revendications; exemples</p> | 1-15 |
| <p style="text-align: center;">----- -/--</p> | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p> | | <p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p> |
| <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> | | |
| <p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">10 août 2017</p> | | <p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">18/08/2017</p> |
| <p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p> | | <p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;">Zervas, Brigitte</p> |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | WO 01/38283 A1 (PURAC BIOCHEM BV [NL]; WINKELAAR HENDRIK MARTINUS [NL]; BREUGEL JAN VA) 31 mai 2001 (2001-05-31) le document en entier ----- | 1-15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/061386

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| WO 9855442 | A1 | 10-12-1998 | AT 246166 T | 15-08-2003 |
| | | | AU 737545 B2 | 23-08-2001 |
| | | | BE 1011197 A3 | 01-06-1999 |
| | | | BR 9809965 A | 01-08-2000 |
| | | | CA 2301066 A1 | 10-12-1998 |
| | | | CZ 9904352 A3 | 17-05-2000 |
| | | | DE 69816815 D1 | 04-09-2003 |
| | | | DE 69816815 T2 | 15-04-2004 |
| | | | DK 0986532 T3 | 24-11-2003 |
| | | | EP 0986532 A1 | 22-03-2000 |
| | | | ES 2203959 T3 | 16-04-2004 |
| | | | HU 0004235 A2 | 28-04-2001 |
| | | | IL 132598 A | 01-06-2004 |
| | | | JP 3782465 B2 | 07-06-2006 |
| | | | JP 2001506274 A | 15-05-2001 |
| | | | KR 20010013394 A | 26-02-2001 |
| | | | NO 995999 A | 07-02-2000 |
| | | | NZ 501465 A | 25-08-2000 |
| | | | PL 337447 A1 | 14-08-2000 |
| | | | PT 986532 E | 31-12-2003 |
| | | | SK 166499 A3 | 12-06-2000 |
| | | | US 6489508 B1 | 03-12-2002 |
| | | | WO 9855442 A1 | 10-12-1998 |
| ----- | | | | |
| WO 0138283 | A1 | 31-05-2001 | AT 299487 T | 15-07-2005 |
| | | | AU 2557301 A | 04-06-2001 |
| | | | BR 0015808 A | 06-08-2002 |
| | | | BR PI0015808 E2 | 25-02-2014 |
| | | | CN 1399623 A | 26-02-2003 |
| | | | DE 60021279 D1 | 18-08-2005 |
| | | | DE 60021279 T2 | 18-05-2006 |
| | | | EP 1232137 A1 | 21-08-2002 |
| | | | ES 2244494 T3 | 16-12-2005 |
| | | | JP 5065561 B2 | 07-11-2012 |
| | | | JP 2003514885 A | 22-04-2003 |
| | | | NL 1013682 C2 | 30-05-2001 |
| | | | US 7410556 B1 | 12-08-2008 |
| | | | US 2008257710 A1 | 23-10-2008 |
| | | | US 2008308402 A1 | 18-12-2008 |
| | | | US 2011089016 A1 | 21-04-2011 |
| | | | WO 0138283 A1 | 31-05-2001 |
| ----- | | | | |