

MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE ALCOHOL AMÍLICO

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se relaciona con el procesamiento de aceites de fusel procedentes de la producción de etanol por fermentación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La producción de aceite de fusel es una parte natural y normal de la fermentación de azúcares por *Saccharomyces cerevisiae* para producir etanol. Sin embargo, los compuestos de fusel representan un riesgo significativo para el rendimiento de etanol. Tanto el etanol como los compuestos de fusel son, a este respecto, tóxicos para el crecimiento y la fermentación de la levadura, pero los compuestos de fusel son de 10 a 15 veces más tóxicos para la levadura que el etanol, y
15 si no se gestionan adecuadamente, pueden convertirse en parte del agua de proceso y reciclarse al inicio de la planta. Se ha informado de varios casos en los que los fermentadores han cesado por completo la producción de etanol debido a los aceites de fusel.

20 Los compuestos de fusel se eliminan convencionalmente de las plantas de etanol utilizando una columna de destilación rectificadora, lo que añade costes de capital, energía y operación. Al ajustar la presión, el flujo y la temperatura de funcionamiento en la columna rectificadora, los compuestos de fusel se eliminan del etanol a través de puntos de extracción en el lateral de la columna y una bomba de extracción de fusel.

25 Esta extracción que contiene aceite de fusel – y los subproductos de la fermentación de etanol conocidos colectivamente como "aceite de fusel" o, de forma equivalente, como "alcoholes de fusel" – principalmente comprenden una serie de alcoholes de tres, cuatro y cinco carbonos, pero también incluyen ácidos orgánicos volátiles, aldehídos, cetonas y ácidos grasos y ésteres de mayor peso molecular.
30 Independientemente de la necesidad de eliminarlos del proceso de producción de etanol para la salud de la fermentación, los alcoholes de fusel individual y/o colectivamente tienen valor económico o de mercado para su aplicación en o para la producción de disolventes, sabores y fragancias, lubricantes, adhesivos y plastificantes, pero su posterior refinación y recuperación de la producción de etanol
35 hasta ahora no ha sido económicamente practicable.

A este respecto, el enfoque convencional para la recuperación de alcoholes de fusel de un tren de destilación de etanol ha implicado el uso de una o más etapas de decantación de la extracción de aceite de fusel, mediante las cuales se añaden grandes volúmenes de agua para provocar una separación de fases, y la fase superior de menor densidad se enriquece con los alcoholes de fusel. El principal problema con este enfoque es que la fase rica en agua contiene una cantidad significativa de etanol que debe devolverse al tren de destilación de etanol para su recuperación. El gran volumen de agua añadida también crea una gran carga de energía en el proceso con un coste añadido significativo, y la formación de un azeótropo entre el agua y ciertos alcoholes de fusel complica aún más cualquier esfuerzo para recuperar los alcoholes de fusel mediante destilación continua. La destilación fraccionada para recuperar los alcoholes de fusel en exceso del límite azeotrópico es factible, pero costosa.

RESUMEN

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de alcoholes de fusel de un tren de destilación de etanol asociado que produce una extracción que contiene aceite de fusel, sin el uso de decantación con sus costes y desventajas asociados.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de alcoholes de fusel de un tren de destilación de etanol asociado que produce una extracción que contiene aceite de fusel sin el uso de decantación para concentrar los alcoholes de fusel de la extracción que contiene aceite de fusel, y para luego refinar aún más los alcoholes de fusel recuperados para recuperar un producto de alcohol de fusel enriquecido en al menos uno de los alcoholes de fusel constituyentes contenidos en la extracción que contiene aceite de fusel en comparación con los alcoholes de fusel recuperados de la extracción que contiene alcoholes de fusel y con la extracción que contiene alcoholes de fusel.

Más particularmente de acuerdo con este segundo aspecto, se proporciona un método para la recuperación de una composición de alcohol amílico que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol a partir de una extracción que contiene aceite de fusel de un tren de destilación de etanol asociado, donde al menos los alcoholes de fusel de dentro de la extracción que contiene aceite de fusel se vaporizan para producir una composición de vapor que contiene alcohol de fusel,

luego la composición de vapor que contiene alcohol de fusel se pone en contacto con una membrana permeable a gases para eliminar el agua de la misma y formar una composición de vapor que contiene alcohol de fusel deshidratado que se puede destilar económicamente para proporcionar una fracción destilada enriquecida en una
5 composición de alcohol amílico que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol.

En ciertas modalidades, una porción del agua que hasta ahora ha sido eliminada de una extracción que contiene aceite de fusel por decantación se elimina mediante un medio de separación vapor-líquido (una columna de stripping o de
10 destilación, por ejemplo) que también se utiliza para formar y enviar la composición de vapor que contiene alcohol de fusel, y suficiente agua adicional se elimina mediante el uso de una membrana permeable a gases o una serie de tales membranas para proporcionar una composición de vapor que contiene alcohol de fusel deshidratado que se encuentra en el lado de bajo contenido de agua del límite de
15 destilación de un diagrama de fases ternario para el sistema de agua, etanol y alcohol amílico (Figura 1) y que, en consecuencia, puede someterse a destilación simple para proporcionar la fracción destilada enriquecida en una composición de alcohol amílico que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol.

En ciertas otras modalidades, se elimina suficiente agua de la composición de vapor que contiene alcohol de fusel mediante una o más membranas permeables a gases para proporcionar una composición de vapor que contiene alcohol de fusel deshidratado que se encuentra en el lado de bajo contenido de agua del límite de destilación de un diagrama de fases ternario para el sistema de agua, etanol y alcohol amílico, y esta composición se destila nuevamente para proporcionar la fracción
20 destilada enriquecida en una composición de alcohol amílico que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol.

Estos y otros aspectos, modalidades y ventajas asociadas se harán evidentes a partir de la siguiente Descripción Detallada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

30 La Figura 1 es un diagrama de fases ternario para la destilación de una mezcla de agua, etanol y 3-metil-1-butanol en varias proporciones.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un método para la recuperación de una composición de alcohol amílico en una modalidad ilustrativa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES

Las divulgaciones de toda la literatura de patentes y no patentes referenciada en el presente documento se incorporan por la presente en su totalidad.

Tal como se utiliza en esta solicitud, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. El término "que comprende" y sus derivados, tal como se utiliza en el presente documento, están destinados de manera similar a ser términos abiertos que especifican la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos establecidos, pero no excluyen la presencia de otras características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos no establecidos. Esta comprensión también se aplica a palabras que tienen significados similares, como los términos "incluyendo", "teniendo" y sus derivados. El término "que consiste" y sus derivados, tal como se utiliza en el presente documento, están destinados a ser términos cerrados que especifican la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos establecidos, pero excluyen la presencia de otras características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos no establecidos. El término "que consiste esencialmente en", tal como se utiliza en el presente documento, está destinado a especificar la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos establecidos, así como aquellos que no afectan materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o pasos establecidos.

Los términos de grado como "sustancialmente", "aproximadamente" y "casi" tal como se utilizan en el presente documento significan una desviación razonable del término modificado (más allá de ese grado de desviación entendido por la precisión (cifras significativas) con la que se expresa una cantidad) de modo que el resultado final no se altere significativamente. Estos términos de grado deben interpretarse como incluyendo una desviación de al menos más o menos cinco (5) por ciento del valor establecido, siempre que esta desviación no anule el significado del término modificado.

El término "derivado biológicamente" tal como se utiliza en el presente documento se utiliza indistintamente con "de base biológica" o "bioderivado", y "derivado biológicamente", "de base biológica" y "bioderivado" se entenderán todos como referencia a cualquier compuesto químico, incluidos monómeros y polímeros,

que se obtienen, en su totalidad o en cualquier parte, de cualquier recurso renovable, incluidos, entre otros, materiales vegetales, animales, marinos o materiales forestales. El "contenido de base biológica" de cualquiera de dichos compuestos se entenderá como el porcentaje del contenido de carbono de un compuesto determinado que se ha
5 obtenido o derivado de tales recursos renovables mediante el Método D6866 de la ASTM. A este respecto, el Método D6866 de la ASTM, similar a la datación por radiocarbono, compara la cantidad de un isótopo de carbono en descomposición que queda en una muestra con la cantidad que habría en la misma muestra si estuviera hecha completamente de materiales recién cultivados. Las muestras se combustionan
10 en un tubo de muestra de cuarzo y los productos de combustión gaseosos se transfieren a un tubo de sello de ruptura de borosilicato. En un método, se utiliza el centelleo líquido para contar las cantidades relativas de isótopos de carbono en el dióxido de carbono en los productos de combustión gaseosos. En un segundo método, las proporciones de isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se cuentan (^{14}C) y se miden
15 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) utilizando espectrometría de masas con acelerador. Cero por ciento de ^{14}C indica la falta total de átomos de ^{14}C en un material, lo que indica así una fuente de carbono fósil (por ejemplo, a base de petróleo). Cien por ciento de ^{14}C , después de la corrección por la inyección de ^{14}C de la bomba posterior a 1950 en la atmósfera, indica una fuente de carbono moderna. La ASTM D6866 distingue eficazmente entre
20 materiales de base biológica y materiales derivados del petróleo en parte porque el fraccionamiento isotópico debido a procesos fisiológicos, como, por ejemplo, el transporte de dióxido de carbono dentro de las plantas durante la fotosíntesis conduce a proporciones isotópicas específicas en compuestos naturales o de base biológica. Por el contrario, la proporción isotópica de carbono $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del petróleo y los
25 productos derivados del petróleo es diferente de las proporciones isotópicas en compuestos naturales o bioderivados debido a diferentes procesos químicos y fraccionamiento isotópico durante la generación de petróleo. Además, la desintegración radiactiva del radioisótopo de carbono ^{14}C inestable conduce a diferentes proporciones isotópicas primero en productos de base biológica en
30 comparación con productos derivados del petróleo.

La presente invención puede entenderse más completamente describiendo ciertas modalidades con mayor detalle. Estas modalidades no deben tomarse como limitantes del alcance y la amplitud de la invención actual tal como se define más particularmente en las reivindicaciones que siguen, sino que son ilustrativas de los

principios detrás de la invención y demuestran varias formas y opciones de cómo esos principios se pueden aplicar al llevar a cabo la invención.

Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, cualquier definición o modalidad descrita en esta o en otras secciones está destinada a ser aplicable a todas las modalidades y aspectos de los sujetos aquí descritos para los cuales serían adecuadas de acuerdo con la comprensión de una persona con habilidad ordinaria en la técnica.

Pasando ahora a la Figura 1, se muestra un diagrama de fases ternario para la destilación de varias combinaciones de agua, etanol y 3-metil-1-butanol, uno de los alcoholes amílicos de interés a los efectos de la presente invención. Como apreciarán los expertos en la técnica, las mezclas a la izquierda, lado de bajo contenido de agua del límite de destilación ilustrado pueden destilarse más fácil y sencillamente para proporcionar la fracción destilada deseada enriquecida en los alcoholes amílicos, por lo que en modalidades preferidas, el método de la presente invención busca lograr tal mezcla a partir de una extracción que contiene aceite de fusel, fundamentalmente mediante a) una combinación de eliminación de una porción de agua al formar una composición de vapor que contiene alcoholes de fusel directamente a partir de una extracción que contiene aceite de fusel, y luego pasar esa composición que contiene alcoholes de fusel a contacto con una o más membranas permeables a gases que eliminan el resto del agua necesaria para lograr una composición deshidratada adicional que se encuentra a la izquierda del límite de destilación o b) formar la composición de vapor que contiene alcoholes de fusel y eliminar toda el agua necesaria para lograr una composición que se encuentra a la izquierda del límite de destilación mediante una o más membranas permeables a gases.

Pasando ahora a una consideración de la Figura 2, se muestra esquemáticamente una modalidad ilustrativa 10 de un método de acuerdo con la presente invención de acuerdo con el primero de los enfoques antes mencionados, mediante el cual una extracción que contiene aceite de fusel del sector de destilación de una planta de producción para producir etanol mediante la fermentación de azúcares se refina para proporcionar una composición de alcohol amílico que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol sin la necesidad de utilizar ninguna decantación.

La extracción 12 que contiene aceite de fusel entra en un vaporizador de una sola etapa 14 para separar una porción sustancial del agua contenida en la extracción

que contiene aceite de fusel junto con algo de etanol, en una fracción líquida 16 que se puede reciclar a la sección de destilación de la planta de producción de etanol asociada para recuperar el etanol en la misma, a partir de una composición de vapor que contiene alcohol de fusel agotada en agua 18 que se pone en contacto con una

5 membrana permeable a gases o una serie de tales membranas 20 que elimina (o que eliminan) agua adicional en la corriente 22 de la composición de vapor que contiene alcohol de fusel agotada en agua, para formar una composición de vapor que contiene alcohol de fusel adicionalmente deshidratada 24 en la que el agua es preferiblemente menos de aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición.

10 Una membrana preferida 20 para nuestros propósitos sería una membrana de película de zeolita sobre un soporte cerámico poroso, en particular, una membrana de película de zeolita sobre un soporte cerámico tubular poroso en un haz modular de tales membranas tubulares en una configuración de tubo y carcasa. Los ejemplares comerciales se venden actualmente para su uso en la deshidratación de etanol por

15 varios fabricantes, por ejemplo, por Mitsubishi Chemical Engineering Corporation, Tokio, Japón y Hitachi Zosen Corporation, Osaka, Japón. Especialmente preferidas son las membranas de zeolita tubulares soportadas por alúmina porosa de tipo CHA-, MOR- y A- de Hitachi Zosen. Otras membranas no zeolíticas, como las membranas poliméricas de fibra hueca vendidas por Whitefox Technologies, Londres, Inglaterra,

20 también pueden ser útiles, en la medida en que sean lo suficientemente resistentes como para acomodar la deshidratación en fase de vapor de la composición de vapor que contiene alcohol de fusel agotada en agua 18 en las condiciones necesarias para evitar la condensación en todo momento debido a las pérdidas de calor y los cambios en el contenido de agua de la composición 18 a medida que pasa en sobre

25 contracorriente o en co-corriente sobre y a lo largo de la membrana 20 y se deshidrata progresivamente. En consecuencia, se requerirá cierto grado de sobrecalentamiento de la composición de vapor que contiene alcohol de fusel agotada en agua 18, aunque con esta calificación, el proceso 10 es susceptible de una variedad de presiones de operación y temperaturas consistentes con la selección de una membrana o

30 combinación de membranas 20 en particular. Se pueden emplear combinaciones de las mismas o de diferentes membranas 20 a este respecto en serie, operando bajo las mismas o diferentes condiciones, por ejemplo, membranas zeolíticas soportadas por cerámica de los tipos MOR y A en serie, o se pueden emplear combinaciones de las mismas o diferentes membranas 20 en módulos paralelos para facilitar el

mantenimiento. La selección de una configuración, material de membrana y condiciones de operación apropiadas en particular estará dentro de las capacidades de los expertos en la técnica.

La composición de vapor que contiene alcohol de fusel adicionalmente
5 deshidratada 24 se condensa luego y se suministra a una primera columna de destilación 26, produciendo una corriente superior 28 compuesta por cualquier agua residual y alcoholes más volátiles como los alcoholes de C₂ a C₄, y una corriente de fondo 30 compuesta por los alcoholes de C₅ y los constituyentes más pesados y de mayor punto de ebullición de la composición de vapor que contiene alcohol de fusel
10 24 se destila adicionalmente en una segunda columna de destilación 32. La segunda columna de destilación proporciona una fracción destilada enriquecida en una composición de alcohol amílico 34 que comprende 1-pentanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol mientras que los compuestos residuales más pesados, como los ésteres etílicos de ácidos grasos, el alcohol feniletil y el acetato de feniletil, salen de la
15 segunda columna de destilación 32 en la corriente de fondo 36.

La composición de alcohol amílico 34 puede, en ciertas modalidades, pasarse luego en un paso adicional (no se muestra en la Fig. 2) a contacto con un adsorbente adecuado, por ejemplo, un carbón activado, para eliminar cualquier impureza traza que pueda estar presente en la composición 34 y que sería perjudicial o no deseada en
20 las aplicaciones o usos contemplados de la composición de alcohol amílico 34 o cualquier componente de la misma que los expertos en la técnica deseen aislar y refinar aún más.

La presente invención puede encarnarse en otras formas específicas sin apartarse de su espíritu o características esenciales. Las modalidades descritas deben
25 considerarse en todos los aspectos solo como ilustrativas y no restrictivas. El alcance de la invención está, por lo tanto, indicado por las reivindicaciones adjuntas en lugar de por la descripción anterior. Todos los cambios que caen dentro del significado y rango de equivalencia de las reivindicaciones deben ser abarcados dentro de su alcance.

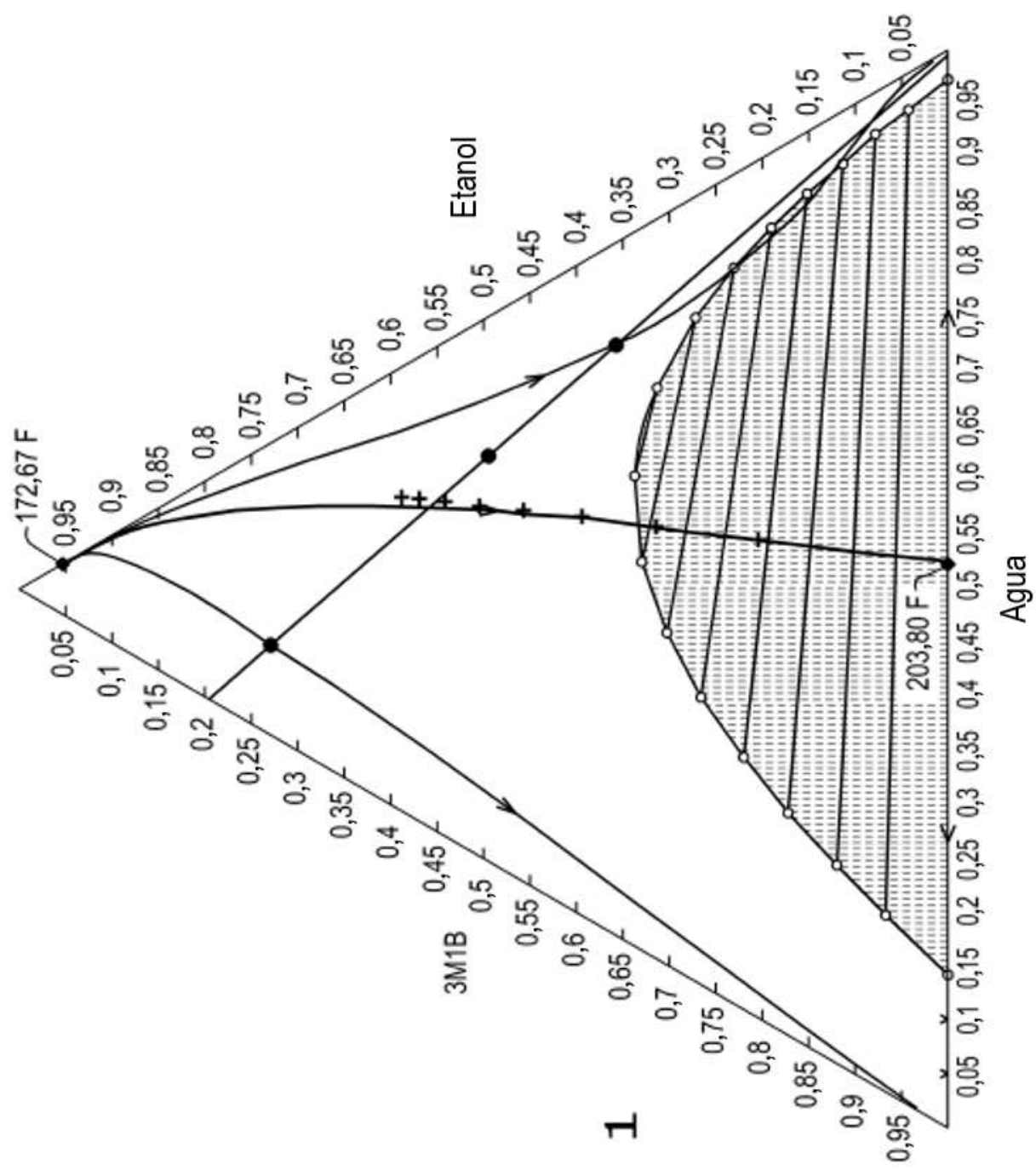


FIG. 1

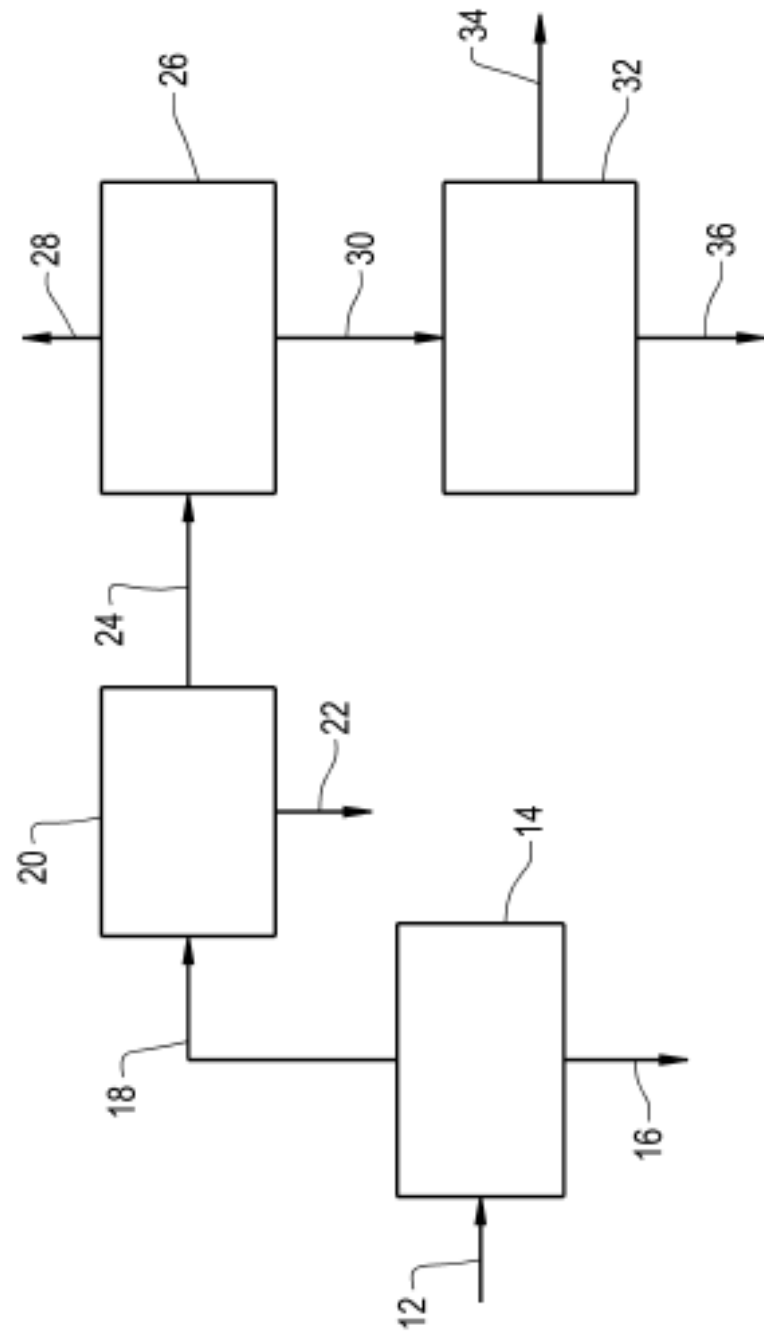


FIG. 2