

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041653**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.18

(21) Номер заявки
202190811

(22) Дата подачи заявки
2019.09.19

(51) Int. Cl. **C07C 29/74** (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C12P 7/18 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ БИО-1,3-БУТАНДИОЛА ИЗ ФЕРМЕНТАТИВНОГО БУЛЬОНА**

(31) **102018000008820**

(32) **2018.09.21**

(33) **IT**

(43) **2021.06.17**

(86) **PCT/EP2019/075123**

(87) **WO 2020/058381 2020.03.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Балдассаре Марио, Чезана Альберто,
Бордес Фабрицио (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) EP-A1-2767589
WO-A1-2016092063
WO-A1-2018073282

(57) Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, включающий следующие далее стадии, на которых (a) подвергают ферментативный бульон разделению; (b) подвергают продукт, полученный на стадии (a), обработке с использованием ионообменных смол; (c) подвергают продукт, полученный на стадии (b), первому выпариванию; (d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), второму выпариванию; (e) подвергают продукт, полученный на стадии (d), третьему выпариванию с получением очищенного био-1,3-бутандиола. Упомянутый очищенный био-1,3-бутандиол выгодным образом может быть использован для производства био-1,3-бутадиена, который, в свою очередь, выгодным образом может быть использован в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (co)полимеров.

B1**041653****041653****B1**

Настоящее изобретение относится к способу очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона.

Говоря более конкретно, настоящее изобретение относится к способу очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, включающему следующие далее стадии, на которых

- (a) подвергают ферментативный бульон разделению;
- (b) подвергают продукт, полученный на стадии (a), обработке с использованием ионообменных смол;
- (c) подвергают продукт, полученный на стадии (b), первому выпариванию;
- (d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), второму выпариванию;
- (e) подвергают продукт, полученный на стадии (d), третьему выпариванию, получая очищенный био-1,3-бутандиол.

Упомянутый очищенный био-1,3-бутандиол может быть выгодным образом использован для производства био-1,3-бутадиена, который, в свою очередь, может быть выгодным образом использован в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (со)полимеров.

Поэтому один дополнительный объект настоящего изобретения представляет собой способ производства био-1,3-бутадиена из очищенного био-1,3-бутандиола, полученного как описано выше, а также применение упомянутого био-1,3-бутадиена в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (со)полимеров.

Как это, кроме того, должно быть отмечено, из упомянутого способа производства био-1,3-бутадиена, в частности из дегидратации био-1,3-бутандиола, получают и другие алкенолы, а именно био-2-бутен-1-ол (кротилловый спирт), био-3-бутен-2-ол (метилвинилкарбинол), био-3-бутен-1-ол (аллилкарбинол), говоря более конкретно, био-2-бутен-1-ол (кротилловый спирт) и био-3-бутен-2-ол (метилвинилкарбинол), которые помимо производства био-1,3-бутадиена могут быть выгодным образом использованы при производстве промежуточного соединения, которое, в свою очередь, может быть использовано в тонкой химии, агрохимии, фармацевтической химии или нефтехимии.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения термин "био-2-бутен-1-ол (кротилловый спирт)" относится к смеси из цис- и транс-изомеров, к одному только цис-изомеру и к одному только транс-изомеру.

Например, био-2-бутен-1-ол (кротилловый спирт) может быть использован в качестве предшественника для галогенидов, кротилловых сложных эфиров или кротилловых простых эфиров, которые, в свою очередь, могут быть использованы, например, в качестве промежуточных соединений при производстве мономеров, в тонкой химии (например, для производства сорбиновой кислоты, триметилгидрохинона, кротоновой кислоты, 3-метоксибутанола), агрохимии, фармацевтической химии.

Био-3-бутен-2-ол (метилвинилкарбинол) может быть использован в качестве растворителя в тонкой химии, в качестве компонента при модифицировании полимеров, таких как, например, полиолефины (в соответствии с описанием, например, в немецком патенте DE 1908620).

Био-3-бутен-1-ол (аллилкарбинол) может быть использован, например, в качестве материала исходного сырья в фармацевтической химии, агрохимии, духах, смолах. Например, от реакции сочетания между био-3-бутен-1-олом (аллилкарбинолом) и арилгалогенидами, катализируемой при использовании палладия, получают арилзамещенные альдегиды, которые могут быть использованы в фармацевтической химии, например, в качестве антагонистов фолиевой кислоты.

Способы очистки полиолов известны из уровня техники.

Например, американский патент US 6361983 относится к способу выделения одного или нескольких полиолов, в частности 1,3-пропандиола (1,3-PDO), из ферментативного бульона, включающему следующие далее стадии, на которых

- (a) добавляют основание к ферментативному бульону для увеличения значения pH до более чем 7; и
- (b) выделяют полиол, в частности 1,3-пропандиол, из ферментативного бульона.

Полиолы, представляющие особенный интерес, представляют собой 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, глицерин, этиленгликоль. Стадию (b) выделения проводят в результате выпаривания, дистилляции, фильтрации, экстрагирования или кристаллизации. Упомянутый способ может дополнительно включать стадию (c) удаления осажденных твердых веществ, которые присутствуют в продукте, полученном со стадии (b), в результате 1) фильтрации или центрифугирования или 2) дистилляции под вакуумом. В упомянутом патенте 1,3-бутандиол конкретно не упоминается.

Американский патент US 7919658 относится к способу очистки био-1,3-пропандиола из ферментативного бульона, полученного от микроорганизма, способного производить 1,3-пропандиол, включающему следующие далее стадии в порядке их следования:

- (a) подвергают ферментативный бульон фильтрации;
- (b) подвергают продукт, полученный на стадии (a), двум стадиям очистки путем ионного обмена, включающего (i) анионный обмен и (ii) катионный обмен, для удаления ионных примесей;
- (c) подвергают продукт, полученный на стадии (ii), химическому восстановлению; и
- (d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), по меньшей мере двум процессам дистилляции,

включающим по меньшей мере две дистилляционные колонны, при этом одна из упомянутых дистилляционных колонн удаляет молекулы, характеризующиеся температурой кипения, большей, чем температура кипения 1,3-пропандиола, а другая удаляет молекулы, характеризующиеся температурой кипения, меньшей, чем температура кипения 1,3-пропандиола;

при этом получают очищенный био-1,3-пропандиол, характеризующийся совокупной концентрацией примесей, составляющей менее чем приблизительно 400 ч./млн, оптической плотностью в области 275 нм, составляющей менее чем 0,075, и величиной цветовой координаты b^* (CIE $L^*a^*b^*$), составляющей менее чем приблизительно 0,15.

Международная патентная заявка WO 2014/141780 относится к способу выделения 1,4-бутандиола (1,4-BDO) из ферментативного бульона, включающему отделение жидкой фракции, обогащенной по 1,4-BDO, от твердой фракции, содержащей клетки, удаление воды из упомянутой жидкой фракции, удаление солей из упомянутой жидкой фракции и очистку 1,4-BDO. Упомянутый способ включает различные стадии, такие как

клетки: удаление (центрифугирование и/или микрофильтрация и/или ультрафильтрация);

вода и легкие соединения: удаление при использовании системы для выпаривания, включающей двух- или трехкорпусной испаритель;

соли: удаление при использовании нанофильтрации, и/или ионообменных смол, и/или осаждения, и/или кристаллизации.

Как это утверждается в упомянутой патентной заявке, способ, описанный в упомянутом документе, легко может быть модифицирован для целей выделения 1,3-бутандиола, однако каких-либо примеров осуществления этого не представлено.

Американская патентная заявка US 2014/0275465 относится к способу очистки 1,4-бутандиола (1,4-BDO), включающему

(а) подвергают смесь исходного сырья для получения 1,4-BDO дистилляции при использовании первой дистилляционной колонны для удаления соединений, характеризующихся температурой кипения, меньшей, чем соответствующая температура для 1,4-BDO, при получении первого потока, содержащего 1,4-BDO; и

(b) подвергают упомянутый первый поток, содержащий 1,4-BDO, дистилляции при использовании второй дистилляционной колонны для удаления соединений, характеризующихся температурой кипения, большей, чем соответствующая температура для 1,4-BDO, при получении первого потока высококипящих соединений, таким образом, чтобы производить очищенный 1,4-BDO,

при этом упомянутый очищенный 1,4-BDO отбирают из упомянутой второй колонны в боковом положении.

1,3-бутандиол упоминается в числе соединений, которые могут быть очищены при использовании упомянутого способа, однако каких-либо примеров осуществления этого не представлено.

Американский патент US 9533931 относится к способу производства 1,4-бутандиола, включающему следующие далее стадии, на которых

(а) добавляют щелочное вещество, отличное от аммиачных соединений и отличное от аминовых соединений, к водному раствору, содержащему 1,4-бутандиол, имеющему своим происхождением ферментативный бульон;

(b) осуществляют дистилляцию смеси, полученной на стадии (а); и

(с) осуществляют извлечение раствора, содержащего 1,4-бутандиол, из парового потока;

причем до добавления упомянутого щелочного вещества упомянутый водный раствор, содержащий 1,4-бутандиол, имеющий своим происхождением ферментативный бульон, подвергают стадии нанофильтрации, с которой извлекают пермеат;

и/или стадии ионного обмена.

Полученный очищенный 1,4-бутандиол, как это говорится, выгодным образом используют в качестве материала для производства сложного полиэфира. Однако упомянутые способы выделения и очистки 1,3-пропандиола или 1,4-бутандиола из ферментативного бульона могут демонстрировать наличие некоторых трудностей. Например, для упомянутых способов требуются стадии очистки при использовании одной или нескольких дистилляционных колонн, что в результате приводит к продлению технологических времен и увеличению производственных издержек.

Кроме того, даже несмотря на возможность, как это говорится, применения некоторых из упомянутых способов также и к очистке 1,3-бутандиола, одна из критических стадий очистки 1,3-бутандиола представляет собой дистилляцию. В действительности присутствие в ферментативном бульоне специфических загрязнителей [например, 4-гидрокси-2-бутанона (4-ОН-2В)], которые отличаются, даже если только по концентрации, от соответствующих загрязнителей, присутствующих в ферментативных бульонах для производства других диолов, может стимулировать прохождение неконтролируемых реакций во время самой дистилляции.

В действительности, как это известно в соответствии с описанием, например, в публикации Ichikawa N. et al., "Catalysis Communications" (2005), vol. 6, p. 19-22, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В) может дегидратироваться с образованием 3-бутен-2-она (MVK) даже при низких температурах (например,

100-120°C), что промотируется присутствием кислотных центров. Присутствие кетона во время дистилляции раствора, содержащего 1,3-бутандиол, может приводить к образованию кеталя в результате прохождения реакции между 1,3-бутандиолом и 3-бутен-2-оном (MVK), который загрязняет фракции, содержащие очищенный 1,3-бутандиол, и который, даже в случае успешного удаления, приводит к потере части 1,3-бутандиола и, таким образом, к уменьшению выхода для способа [как это можно видеть из (сравнительного) примера 3, о котором сообщается ниже]. В случае дистилляции упомянутого раствора, содержащего 1,3-бутандиол, под высоким вакуумом ингибируется образование 3-бутен-2-она (MVK) и, таким образом, образование кеталя, но для той же самой используемой колонны это стимулирует увеличение времен пребывания упомянутого раствора в перегонном кубе, что в результате приводит к увеличению количества продуктов термического разложения 1,3-бутандиола. [Как это можно видеть из (сравнительного) примера 4, о котором сообщается ниже].

Поэтому заявитель поставил перед собой проблему отыскания способа очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, который способен преодолевать недостатки, о которых сообщалось выше.

Как теперь установил заявитель, в результате избегания стадий дистилляции, известных из уровня техники, и в результате использования стадии первого, второго и третьего выпаривания могут быть преодолены недостатки, обсуждавшиеся выше. В частности, заявитель обнаружил способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, включающий следующие далее стадии, на которых

- (a) подвергают ферментативный бульон разделению;
- (b) подвергают продукт, полученный на стадии (a), обработке с использованием ионообменных смол;
- (c) подвергают продукт, полученный на стадии (b), первому выпариванию;
- (d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), второму выпариванию;
- (e) подвергают продукт, полученный на стадии (d), третьему выпариванию, получая очищенный био-1,3-бутандиол.

При использовании вышеупомянутого способа добиваются достижения множества преимуществ. Например, упомянутый способ делает возможным избегание как образования кеталя в результате прохождения реакции между био-1,3-бутандиолом и био-3-бутен-2-оном (MVK), так и термического разложения био-1,3-бутандиола, что в результате приводит к увеличению выхода для способа. Кроме того, в результате избегания использования дистилляционных колонн упрощаются как система, так и способ, что в результате приводит к экономии как с экономической точки зрения, так и применительно к технологическим временам.

Кроме того, упомянутый способ делает возможным получение очищенного био-1,3-бутандиола, который может быть выгодным образом использован для производства био-1,3-бутадиена, который, в свою очередь, может быть выгодным образом использован в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (со)полимеров.

Поэтому один дополнительный объект настоящего изобретения представляет собой способ производства био-1,3-бутадиена из очищенного био-1,3-бутандиола, полученного как описано выше, а также применение упомянутого био-1,3-бутадиена в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (со)полимеров.

Поэтому объект настоящего изобретения включает способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, включающий следующие далее стадии, на которых

- (a) подвергают ферментативный бульон разделению;
- (b) подвергают продукт, полученный на стадии (a), обработке с использованием ионообменных смол;
- (c) подвергают продукт, полученный на стадии (b), первому выпариванию;
- (d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), второму выпариванию;
- (e) подвергают продукт, полученный на стадии (d), третьему выпариванию, получая очищенный био-1,3-бутандиол.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения определения численных диапазонов всегда будут включать граничные точки, если только не будет утверждаться обратного.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения термин "содержащий" также включает термины "по существу состоящий из" или "состоящий из".

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения термин "очищенный био-1,3-бутандиол" указывает на получение в конце способа, соответствующего настоящему изобретению, т.е. в конце стадии (e) третьего выпаривания, водного раствора, в котором

био-1,3-бутандиол присутствует при концентрации, большей или равной 85 мас.%, предпочтительно большей или равной 90 мас.%, при расчете на совокупную массу упомянутого водного раствора;

вода присутствует при концентрации, меньшей или равной 15 мас.%, предпочтительно меньшей или равной 8 мас.%, при расчете на совокупную массу упомянутого водного раствора;

любые органические примеси [например, кислоты, 4-гидрокси-2-бутанон (4-OH-2B)] могут присутствовать в количестве, меньшем или равном 2 мас.%, предпочтительно в количестве, меньшем или рав-

ном 1 мас.%, при расчете на совокупную массу упомянутого водного раствора;

любые продукты, происходящие от разложения био-1,3-бутандиола, [например, 3-бутен-2-он, 2-бутен-1-ол (цис- и транс-изомеры), 3-бутен-1-ол, 3-бутен-2-ол] могут

присутствовать в количестве, меньшем или равном 0,01 мас.%, предпочтительно меньшем или равном 0,005 мас.%, при расчете на совокупную массу упомянутого водного раствора;

любые сахара (например, глюкоза) могут присутствовать в количестве, меньшем или равном 0,001 г/л, предпочтительно меньшем или равном 0,0005 г/л.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения термин "био-1,3-бутандиол" указывает на синтезирование упомянутого 1,3-бутандиола от одного или нескольких биологических видов или штаммов живых организмов, в том числе предпочтительно штаммов бактерий, дрожжей, грибов и других организмов.

В общем случае упомянутый ферментативный бульон может быть произведен от ферментации доступных на коммерческих условиях сахаров или может производиться из возобновляемых источников при выполнении операции в подходящей для использования культуральной среде в присутствии по меньшей мере одного микроорганизма, генетически модифицированного для производства 1,3-бутандиола. В общем случае упомянутый микроорганизм генетически модифицируют в результате введения одного или нескольких экзогенных генов, которые кодируют соединения, принадлежащие к ферментативному маршруту, направленному на производство 1,3-бутандиола. Необязательно упомянутый микроорганизм может, кроме того, включать разрушение гена для оптимизирования тока углерода через желаемый маршрут производства 1,3-бутандиола. Упомянутые возобновляемые источники в общем случае представляют собой биомассы растительного происхождения: для данных целей возможным является использование, например, сахарных тростника и свеклы в качестве источников сахара (например, глюкозы, арабинозы, ксилозы, сахарозы) или кукурузы и картофеля в качестве источника крахмала и, таким образом, декстрозы. Однако при взгляде в будущее повышенный интерес представляют собой и непищевые биомассы, такие как стебли кукурузы, солома зерновых культур, арундо, стебли чертополоха, багасса гуайюлы и тому подобное, которые могут обеспечивать получение сахаров в результате распада целлюлозы и гемицеллюлозы. В общем случае биомассу растительного происхождения подвергают химическому и/или ферментативному гидролизу для получения субстратов, которые впоследствии могут быть подвергнуты биокаталитической переработке для получения представляющих интерес химических продуктов. Упомянутые субстраты включают смеси из углеводов, а также ароматические соединения и другие продукты, произведенные из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, присутствующих в биомассе. Углеводы, полученные от гидролиза упомянутой биомассы, представляют собой смесь, обогащенную по сахарам, содержащим 5 и 6 атомов углерода, и включают, например, сахарозу, глюкозу, ксилозу, арабинозу, галактозу, маннозу и фруктозу, которые будут использоваться при ферментации. Дополнительные подробности в отношении вышеупомянутых способов синтеза 1,3-бутандиола могут быть обнаружены, например, в американских патентных заявках US 2010/330635, US 2012/329113, US 2013/066035, US 2013/109064, включенных в настоящий документ посредством ссылки на них.

Для очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона сначала желательным является отделение клеточной биомассы, а также клеточного дебриса и загрязнителей, имеющих относительно высокую молекулярную массу, из упомянутого ферментативного бульона. На современном уровне техники известны способы, подходящие для использования при отделении клеточной биомассы и других соединений в форме частиц от жидкостей, такие как фильтрация и центрифугирование.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a) может включать следующие далее стадии:

(a_{1a}) микрофильтрация; и

(a₂) нанофильтрация.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a) может включать следующие далее стадии:

(a_{1b}) центрифугирование; и

(a₂) нанофильтрация.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1a}) микрофильтрации может быть проведена при использовании мембран, характеризующихся средним диаметром пор в диапазоне от 0,01 до 1,0 мкм, предпочтительно в диапазоне от 0,02 до 0,08 мкм.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1a}) микрофильтрации может быть проведена при выполнении операции при трансмембранном давлении в диапазоне от 0,1 до 8 бар, предпочтительно в диапазоне от 1 до 5 бар, при этом упомянутое трансмембранное давление определяют в качестве среднего давления между давлением, измеренным выше по ходу технологического потока от модуля для микрофильтрации, и давлением, измеренным ниже по ходу технологического потока от него.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1a}) микрофильтрации может быть проведена при температуре в диапазоне от 20 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 70°C, более предпочтительно при температуре ферментации.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1a}) микрофльтрации может быть проведена при использовании керамических мембран, которые являются погружными либо в конфигурации поперечного тока, либо в конфигурации динамического поперечного тока, или при использовании плоских или полволоконных полимерных мембран, которые являются погружными либо в конфигурации поперечного тока.

Примерами мембран, которые могут быть использованы для целей настоящего изобретения и которые являются доступными на коммерческих условиях, являются продукты "Hydrosart® Microfiltration Cassettes" от компании Sartorius или продукты Ceram inside® от компании Tami, или продукты Schumasiv™, или Membralox® от компании Pall, или продукты Microza от компании Asahi Kasei Corporation.

В конце упомянутой стадии (a_{1a}) микрофльтрации получают пермеат, содержащий био-1,3-бутандиол, воду и остаточные примеси (например, сахара, другие органические примеси, соли), который может быть отправлен на стадию (a_2) нанофльтрации, как описано выше, или же непосредственно на стадию (b) обработки с использованием ионообменных смол, а также ретентат, содержащий клеточную биомассу и любой клеточный дебрис. Упомянутый ретентат может быть высушен и утилизирован на полигоне для захоронения отходов или сожжен или же может быть отправлен непосредственно на станцию по обработке воды.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1b}) центрифугирования может быть проведена при температуре в диапазоне от 20 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 25 до 70°C, более предпочтительно при комнатной температуре (25°C).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1b}) центрифугирования может быть проведена при выполнении операции со скоростью при подаче в центрифугу в диапазоне от 50 до 1000 л/ч, предпочтительно в диапазоне от 90 до 500 л/ч.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1b}) центрифугирования может быть проведена при скорости вращения в диапазоне от 2000 до 50000 об/мин, предпочтительно в диапазоне от 3000 до 9000 об/мин.

Для целей настоящего изобретения упомянутая стадия (a_{1b}) центрифугирования может быть проведена в любом типе центрифуги, известном на современном уровне техники; в частности, использовали тарельчатую центрифугу, включающую автоматическое панельное эжектирование, модели CA21-P от компании Andritz.

В конце упомянутой стадии (a_{1b}) центрифугирования получают более легкую водную фазу (супернатант), содержащую био-1,3-бутандиол, воду и остаточные примеси (например, сахара, другие органические примеси, соли), которая может быть отправлена на стадию (a_2) нанофльтрации, как описано выше, или же непосредственно на стадию (b) обработки с использованием ионообменных смол, а также вторую более тяжелую водную фазу (преципитат), содержащий клеточную биомассу и любой клеточный дебрис. Упомянутая вторая водная фаза (преципитат) может быть высушена и утилизирована на полигоне для захоронения отходов или сожжена или же может быть отправлена непосредственно на станцию по обработке воды.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_2) нанофльтрации может быть проведена при использовании мембран для нанофльтрации, характеризующихся "номинальным отсечением по молекулярной массе" (MWCO) в диапазоне от 100 до 500 дальтонов, предпочтительно в диапазоне от 120 до 400 дальтонов.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_2) нанофльтрации может быть проведена при использовании мембран для нанофльтрации, характеризующихся максимальной рабочей температурой в диапазоне от 15 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 80°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (a_2) нанофльтрации может быть проведена при выполнении операции при трансмембранном давлении в диапазоне от 10 до 50 бар, предпочтительно в диапазоне от 20 до 40 бар, при этом упомянутое трансмембранное давление определяют в качестве среднего давления между давлением, измеренным выше по ходу технологического потока от модуля для нанофльтрации, и давлением, измеренным ниже по ходу технологического потока от него.

Вышеупомянутые гидрофильные мембраны для нанофльтрации могут иметь форму плоских листов, полых волокон, трубчатой мембраны, мембран, относящихся к рулонному типу, или другие благоприятные формы.

Мембраны для нанофльтрации, которые выгодным образом могут быть использованы для целей настоящего изобретения, представляют собой продукты, известные под торговыми наименованиями DK Series от компании GE Power & Water или SR3D™ Membrane от компании Koch Membrane Systems.

В конце упомянутой стадии (a_2) нанофльтрации получают пермеат, содержащий био-1,3-бутандиол, воду и остаточные примеси (например, соли, кислоты), который отправляют на стадию (b) обработки с использованием ионообменных смол, а также ретентат, содержащий соединения, характеризующиеся большими стерическими затруднениями, (например, белки, двухвалентные соли). Упомяну-

тый ретентат может быть непосредственно отправлен на станцию по обработке воды.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (b) обработки с использованием ионообменных смол может включать две стадии:

(b₁) стадию анионного обмена;

(b₂) стадию катионного обмена.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (b₁) может быть проведена при использовании колонки, содержащей слабую анионную смолу.

Слабые анионные смолы, которые выгодным образом могут быть использованы для целей настоящего изобретения, представляют собой продукты, известные под торговыми наименованиями Dowex™ Monosphere™ 77 от компании Dow Chemical или Diaion® WA30 от компании Mitsubishi Chemical Corporation.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (b₂) может быть проведена при использовании колонки, содержащей сильную катионную смолу.

Сильные катионные смолы, которые выгодным образом могут быть использованы для целей настоящего изобретения, представляют собой продукты, известные под торговыми наименованиями Dowex™ Monosphere™ 88 от компании Dow Chemical или Amberlite™ MB 150 от компании Rohm & Haas Resins.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутые стадии (b₁) и (b₂) могут быть проведены при температуре в диапазоне от 15 до 50°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 45°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутые стадии (b₁) и (b₂) могут быть проведены при расходе [литры продукта, полученного на стадии (a), в ч] в диапазоне от 2 до 4 ОС/ч, предпочтительно в диапазоне от 2,5 до 3,5 ОС/ч, (ОС="Объем слоя"=объем смолы при расчете на одну колонку).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения продукт, полученный с упомянутых стадий (b₁) и (b₂), может характеризоваться остаточной удельной проводимостью в диапазоне от 0,1 до 100 мкСм/см, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 15 мкСм/см.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения продукт, полученный на стадии (a), может быть подан на стадию (b₁), а впоследствии на стадию (b₂) или может быть подан на стадию (b₂), а впоследствии на стадию (b₁).

В конце упомянутой стадии (b) обработки с использованием ионообменных смол получают водный раствор, содержащий био-1,3-бутандиол, воду, легкие органические соединения (например, этанол), тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли. Упомянутый водный раствор отправляют на стадию (c) первого выпаривания.

В конце упомянутой стадии (b) колонки, содержащие ионообменные смолы, использованные на вышеупомянутых стадиях (b₁) и (b₂), подвергают регенерированию при использовании растворов кислот или оснований при выполнении операции в соответствии со способами, известными на современном уровне техники.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (c) первого выпаривания может быть проведена при температуре в диапазоне от 30 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 70°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (c) первого выпаривания может быть проведена при давлении в диапазоне от 5 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 10 до 80 мбар.

Для целей упомянутой стадии (c) выгодным образом может быть использован любой тип испарителя, известный на современном уровне техники. Конкретными примерами испарителей, которые выгодным образом могут быть использованы, являются ротационные испарители, испарители "с естественным циркулированием", в которых выпаривание стимулируется в результате перемещений, обусловленных просто кипением, испарители с паровым пространством, испарители, у которых выпаривание стимулируется под воздействием принудительного циркулирования, для которых скорость и турбулентность наращивают при использовании циркуляционного насоса (испарители с принудительным циркулированием), испарители МЕ-EV (многокорпусные испарители), одноступенчатые или многоступенчатые испарители, однокорпусные испарители, испарители STV (вертикальные испарители с внутренней нагревательной камерой), испарители LTV (вертикальные испарители с длинными трубками), испарители, относящиеся к корзиночному типу, испарители с горизонтальными трубками, испарители с падающей пленкой, испарители с распределяемой пленкой, испарители мгновенного вскипания, многоступенчатые испарители мгновенного вскипания и тому подобное. Предпочтительно на упомянутой стадии (c) может быть использован испаритель МЕ-EV (многокорпусной испаритель).

В конце упомянутой стадии (c) первого выпаривания получают концентрированный раствор, содержащий био-1,3-бутандиол, воду, тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон

(4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли, который отправляют на стадию (d) второго выпаривания, а также водную фазу, содержащую главным образом воду и следовые количества этанола и био-1,3-бутандиола, которая может быть отправлена на рециркулирование на одну из следующих стадий: (a_{1a}) микрофльтрации, (a_{1b}) центрифугирования, (a₂) нанофльтрации, (b) обработки с использованием ионообменных смол. В альтернативном варианте упомянутая водная фаза может быть непосредственно отправлена на станцию по обработке воды.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (d) второго выпаривания может быть проведена при температуре в диапазоне от 30 до 150°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 130°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (d) второго выпаривания может быть проведена при давлении в диапазоне от 1 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 8 до 80 мбар.

Для целей вышеупомянутой стадии (d) выгодным образом может быть использован любой тип испарителя, известный на современном уровне техники. Конкретными примерами испарителей, которые выгодным образом могут быть использованы, являются соответствующие испарители, о которых сообщалось выше. Предпочтительно на упомянутой стадии (d) может быть использован испаритель с распределяемой пленкой.

В конце упомянутой стадии (d) второго выпаривания получают концентрированный раствор, содержащий био-1,3-бутандиол, воду и следовые количества тяжелых органических соединений [например, 4-гидрокси-2-бутанона (4-ОН-2В)], сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей, который отправляют на стадию (e) третьего выпаривания, а также водную фазу, содержащую главным образом воду, органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, меньшей, чем соответствующая температура для био-1,3-бутандиола, и следовые количества био-1,3-бутандиола, которая может быть непосредственно отправлена на станцию по обработке воды.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (e) третьего выпаривания может быть проведена при температуре в диапазоне от 30 до 150°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 130°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая стадия (e) третьего выпаривания может быть проведена при давлении в диапазоне от 5 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 8 до 80 мбар.

Для целей вышеупомянутой стадии (e) выгодным образом может быть использован любой тип испарителя, известный на современном уровне техники. Конкретными примерами испарителей, которые выгодным образом могут быть использованы, являются соответствующие испарители, о которых сообщалось выше. Предпочтительно на упомянутой стадии (e) может быть использован испаритель с распределяемой пленкой.

В конце упомянутой стадии (e) третьего выпаривания получают две фазы:

водную фазу, содержащую очищенный био-1,3-бутандиол;

органическую фазу, содержащую любые органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, большей, чем соответствующая температура для био-1,3-бутандиола, и следовые количества неочищенного био-1,3-бутандиола, сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей.

Дополнительные подробности в отношении типов использованных испарителей могут быть найдены, например, в публикациях "Process Heat Transfer", Donald Q. Kern, McGraw-Hill (1950), Chapter 14, Evaporator, p. 375-510; Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill (7th ed., 1997), Section 11, p. 108-118.

Как это должно быть отмечено, на упомянутых стадиях (c), (d) и (e) выпаривания скорость выпаривания будет находиться на максимуме в начале выпаривания и будет с течением времени уменьшаться вплоть до ее равенства нулю в конце выпаривания.

В соответствии с представленным выше утверждением изобретения био-1,3-бутандиол, извлеченный в конце упомянутой стадии (e), выгодным образом может быть использован в способе производства био-1,3-бутадиена. Поэтому один дополнительный объект настоящего изобретения представляет собой способ приготовления био-1,3-бутадиена, включающий стадии, на которых

осуществляют подачу смеси (i), содержащей био-1,3-бутандиол, полученный в соответствии с описанным выше способом, в первый реактор, содержащий по меньшей мере один катализатор дегидратации, с получением потока (ii), содержащего алкенолы, воду и необязательно примеси, не подвергшиеся превращению, и/или био-1,3-бутандиол, не подвергшийся превращению, выходящего из упомянутого первого реактора;

необязательно подачу упомянутого потока (ii) в секцию первой очистки с получением

потока (iii), содержащего алкенолы, воду и необязательно примеси;

потока (iv), содержащего воду и необязательно примеси и/или био-1,3-бутандиол, не подвергшийся превращению; и необязательно

потока (v), содержащего примеси;

подачу упомянутого потока (iii) и/или упомянутого потока (iv) во второй реактор, содержащий по

меньшей мере один катализатор дегидратации, с получением потока (vi), содержащего био-1,3-бутадиен, воду и необязательно примеси и/или алкенолы, не подвергшиеся превращению, выходящего из упомянутого второго реактора;

подачу упомянутого потока (vi) в секцию второй очистки с получением

потока (vii), содержащего чистый био-1,3-бутадиен;

потока (viii), содержащего воду и необязательно алкенолы, не подвергшиеся превращению; и необязательно

потока (ix), содержащего примеси.

Для целей настоящего изобретения упомянутый способ приготовления био-1,3-бутадиена выгодным образом может быть осуществлен в соответствии с описанием изобретения в американской патентной заявке US 2017/313633 на имя заявителя, включенной в настоящий документ посредством ссылки на нее.

Однако, как это должно быть отмечено, упомянутый био-1,3-бутандиол выгодным образом может быть использован для приготовления био-1,3-бутадиена в соответствии с любыми из способов, известных на современном уровне техники, при выполнении операции в соответствии с описаниями изобретений, например, в международной патентной заявке WO 2015/173780, в американских патентных заявках US 2018/0002250, US 2018/0002249 на имя заявителя, включенных в настоящий документ посредством ссылки на них.

В соответствии с представленным выше утверждением изобретения один дополнительный объект настоящего изобретения также представляет собой применение упомянутого био-1,3-бутадиена в качестве мономера или в качестве промежуточного соединения при производстве эластомеров и (со)полимеров.

Теперь настоящее изобретение будет проиллюстрировано более подробно при использовании одной формы воплощения и при обращении к фиг. 1 и 2, о которых сообщается ниже.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, может быть воплощен, как это продемонстрировано, например, на фиг. 1.

В данном контексте ферментативный бульон (1), содержащий био-1,3-бутандиол и воду, при этом упомянутый ферментативный бульон предпочтительно происходит от ферментации сахаров, полученных из биомассы, отправляют на стадию микрофльтрации с получением пермеата (2), содержащего био-1,3-бутандиол, воду и остаточные примеси (например, сахара, другие органические примеси, соли), который отправляют на стадию нанофльтрации, а также ретентат (не показано на фиг. 1), содержащий клеточную биомассу и любой клеточный дебрис, который может быть высушен и утилизирован на полигоне для захоронения отходов или сожжен или же может быть отправлен непосредственно на станцию по обработке воды. В конце упомянутой стадии нанофльтрации получают пермеат (3), содержащий био-1,3-бутандиол, воду и остаточные примеси (например, соли), который отправляют на стадию обработки с использованием ионообменных смол, а также ретентат (не показано на фиг. 1), содержащий соединения, характеризующиеся большими стерическими затруднениями, (например, белки, двухвалентные соли), который может быть непосредственно отправлен на станцию по обработке воды. Таким образом, упомянутый пермеат (3) подвергают стадии обработки с использованием ионообменных смол, а именно обработке в колонке, содержащей слабую анионную смолу, со следующей далее обработкой в колонке, содержащей сильную катионную смолу, или наоборот (не показано на фиг. 1) с получением водного раствора (4), содержащего био-1,3-бутандиол, воду, легкие органические соединения (например, этанол), тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли. Упомянутый водный раствор (4) отправляют на стадию первого выпаривания с получением концентрированного раствора (5), содержащего био-1,3-бутандиол, воду, тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли, который отправляют на стадию второго выпаривания, а также водной фазы (не показано на фиг. 1), содержащей главным образом воду и следовые количества этанола и био-1,3-бутандиола, которая может быть отправлена на рециркулирование на одну из следующих далее стадий:

(a_{1a}) микрофльтрации (4с);

(a₂) нанофльтрации (4b);

(b) обработки с использованием ионообменных смол (4а) (показано прерывистыми линиями на фиг. 1).

С упомянутой стадии второго выпаривания получают концентрированный раствор (6), содержащий био-1,3-бутандиол, воду и следовые количества тяжелых органических соединений [например, 4-гидрокси-2-бутанона (4-ОН-2В)], сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей, который отправляют на стадию третьего выпаривания, а также водную фазу (не показано на фиг. 1), содержащую главным образом воду, органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, меньшей, чем соответствующая температура для био-1,3-бутандиола, и следовые количества био-1,3-бутандиола, которая может быть непосредственно отправлена на станцию по обработке воды. С упомянутой стадии третьего выпаривания получают две фазы:

водную фазу (7), содержащую очищенный био-1,3-бутандиол; а также

органическую фазу (не показано на фиг. 1), содержащую любые органические соединения, характери-

зующиеся температурой кипения, большей, чем соответствующая температура для био-1,3-бутандиола, и следовые количества неочищенного био-1,3-бутандиола, сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей.

На фиг. 2 демонстрируется форма воплощения способа приготовления био-1,3-бутадиена, соответствующего настоящему изобретению.

На фиг. 2 смесь (i), содержащую био-1,3-бутандиол, полученный в соответствии с объектом способа настоящего изобретения, подают в первый реактор, содержащий по меньшей мере один катализатор дегидратации, с получением потока (ii), содержащего алкенолы, воду и необязательно примеси и/или био-1,3-бутандиол, не подвергшийся превращению, выходящего из упомянутого первого реактора; упомянутый поток (ii) подают в секцию первой очистки с получением потока (iii), содержащего алкенолы, воду и необязательно примеси, потока (iv), содержащего воду и необязательно примеси и/или био-1,3-бутандиол, не подвергшийся превращению (не показано на фиг. 2), и потока (v), содержащего примеси (не показано на фиг. 2); упомянутый поток (iii) подают во второй реактор, содержащий по меньшей мере один катализатор дегидратации, с получением потока (vi), содержащего био-1,3-бутадиен, воду и необязательно примеси и/или алкенолы, не подвергшиеся превращению, выходящего из упомянутого второго реактора, который подают в секцию второй очистки с получением потока (vii), содержащего чистый био-1,3-бутадиен, потока (viii), содержащего воду и необязательно алкенолы, не подвергшиеся превращению, (не показано на фиг. 2) и необязательно потока (ix), содержащего примеси (не показано на фиг. 2).

Для лучшего понимания настоящего изобретения и для введения его в практическую плоскость ниже в настоящем документе сообщается об его иллюстративных неограничивающих примерах.

Пример 1. Очистка био-1,3-бутандиола.

Для данных целей использовали модельный ферментативный бульон, содержащий био-1,3-бутандиол (для простоты обозначаемый ниже в настоящем документе как био-1,3-BDO) и характеризующийся средней композицией, о которой сообщается в табл. 1.

Таблица 1
Композиция модельного ферментативного бульона,
содержащего био-1,3-BDO

Соединения *		Количество
Био-1,3-BDO	(г/л)	70 – 95
Клеточная биомасса	(г/л)	20
Побочные продукты (этанол, уксусная кислота, 4-гидрокси-2-бутанон, белки)	(г/л)	20 – 35
Остаточные соли	(г/л)	< 10
Остаточная глюкоза	(г/л)	< 1

* Остальное составляет вода.

Уровень содержания сахаров и органических кислот, а также био-1,3-бутандиола в разбавленных растворах (т.е. в водных растворах, характеризующихся концентрацией 1,3-BDO < 150 г/л) определяли при использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), используя хроматограф с "модульной системой" Waters 2690 Alliance, снабженный бинарным насосом, дегазатором, автоматическим пробоотборником и отсеком для термостатированной колонки. Используемая колонка представляет собой продукт Phenomenex ROA-Organic Acid H⁺, имеющий размеры 300×7,8 мм, при 45°C в изократическом режиме при использовании водного раствора серной кислоты (H₂SO₄) при 0,005 н. со скоростью течения 0,6 мл/мин. Использовали два детектора: детектор (DAD) оптического поглощения при двух длинах волн в УФ/видимом диапазоне Waters 2487 и детектор (RID) показателя преломления Waters 2410.

Ферментативный бульон, о котором сообщалось в табл. 1, разделяли на три отдельные партии, т.е. "партию 03", "партию 04" и "партию 05", и очищали при выполнении операции следующим далее образом.

Удаление клеточной биомассы в результате микрофильтрации.

Для удаления клеточной биомассы ферментативный бульон, т.е. "партию 04" и "партию 05", отправляли в модуль для микрофильтрации, включающий керамическую мембрану Membralox® в конфигурации поперечного тока, характеризующуюся средним диаметром пор 0,05 мкм. Упомянутый модуль для микрофильтрации был подразделен на 19 каналов, характеризующихся диаметром 6 мм и совокупной площадью фильтрации 0,36 м². Во время испытания была предпринята попытка сохранения скорости тока 4-5 м/с в мембране таким образом, чтобы ограничить ее засорение и добиться достижения концентрационного фактора [отношения объемных концентраций (VCR)], определяемого в виде отношения между подаваемым на входе объемом ферментативного бульона и полученным объемом пермеата, составляющего более чем 5, предпочтительно находящегося в диапазоне от 6 до 10: о дополнительных данных в отношении рабочих условий, в которых проводили микрофильтрацию, сообщается в табл. 2. В конце микрофильтрации получали пермеат, содержащий био-1,3-BDO, воду и остаточные примеси (например, сахара, другие органические примеси, соли), который отправляли в модуль для нанофильтрации при выполнении операции в соответствии с представленным ниже описанием, а также ретентат, содержащий клеточную биомассу и любой клеточный дебрис, который высушивали и утилизировали на поли-

гоне для захоронения отходов: о количестве извлеченного соединения био-1,3-BDO также сообщается в табл. 2.

Удаление клеточной биомассы в результате центрифугирования.

Для удаления клеточной биомассы ферментативный бульон, т.е. "партию 03", подвергали центрифугированию при использовании тарельчатой центрифуги, включающей автоматическое панельное эжектирование, модели СА21-Р (Andritz) при выполнении операции в следующих далее условиях:

скорость подачи: 100 л/ч;

интервал панельного эжектирования: 5 мин;

способ эжектирования: эжектирование воды;

скорость вращения: 8000 об/мин;

температура: комнатная температура (25°C).

О дополнительных данных в отношении рабочих условий, в которых проводили центрифугирование, сообщается в табл. 2. В конце центрифугирования получали первую более легкую водную фазу (супернатант), содержащую био-1,3-BDO, воду и остаточные примеси (например, сахара, другие органические примеси, соли), которую отправляли в модуль для нанофильтрации при выполнении операции в соответствии с представленным ниже описанием, а также вторую более тяжелую водную фазу (преципитат), содержащую клеточную биомассу и любой клеточный "деbris", которую высушивали и утилизировали на полигоне для захоронения отходов: о количестве извлеченного соединения био-1,3-BDO также сообщается в табл. 2.

Таблица 2

Рабочие условия для микрофильтрации ("партия 04" и "партия 05") и центрифугирования ("партия 03")

		«партия 03»	«партия 04»	«партия 05»
		Центрифугирование	Микрофильтрация	Микрофильтрация
Подаваемый на входе ферментативный бульон	(кг)	123	138,2	90
Средний расход пермеата	(кг/м ² /ч)	100 ⁽¹⁾	72,3	107,2
Средняя температура пермеата	(°C)	≈ 40 ⁽²⁾	52,8	57,2
Конечное значение VCR	-	6,2	9,5	7,6
Трансмембранное давление	(бар)	-	3	3
Конечный баланс по био-1,3-BDO ⁽³⁾	(%)	98	98	98
Извлеченное соединение био-1,3-BDO	(кг)	6,3	12,4	5,5

⁽¹⁾ Расход для питающего насоса;

⁽²⁾ нетермостатированная система;

⁽³⁾ количество соединения био-1,3-BDO, выходящего из центрифуги или из модуля для микрофильтрации, поделенное на количество соединения био-1,3-BDO, поступающего в центрифугу или модуль для микрофильтрации, ×100.

Нанофильтрация.

Для удаления воды и остаточных примесей (например, сахаров, других органических примесей, солей) проводили стадию нанофильтрации.

Пермеат, выходящий из модуля для микрофильтрации, происходящий из "партии 04" и "партии 05", подавали в модуль для нанофильтрации, включающий мембрану, относящуюся к рулонному типу, в то время как первую водную фазу (супернатант), выходящую из центрифуги, происходящую из "партии 03", подавали в систему для вибрационной нанофильтрации, обозначаемую как VSEP (установка для усовершенствованного вибрационно-сдвижного процесса - New Logic Research Inc.). Обе системы снабжали мембранами GE DK (Koch Membrane Systems), характеризующимися "номинальным отсечением по молекулярной массе" (MWCO) в диапазоне от 150 до 300 дальтонов.

О дополнительных данных в отношении рабочих условий, в которых проводили нанофильтрацию, сообщается в табл. 3. В конце нанофильтрации получали пермеат, содержащий био-1,3-BDO, воду и остаточные примеси (например, соли, кислоты), который отправляли на обработку с использованием ионообменных смол, а также ретентат, содержащий соединения, характеризующиеся большими стерическими затруднениями (например, белки, двухвалентные соли), который высушивали и утилизировали на полигоне для захоронения отходов: о количестве извлеченного соединения био-1,3-BDO также сообщается в табл. 3.

Таблица 3

Рабочие условия для нанофильтрации ("партия 03", "партия 04" и "партия 05")

		«партия 03»	«партия 04»	«партия 05»
		VSEP	Рулонного типа	Рулонного типа
Подаваемый на входе пермеат	(кг)	-	200	166
Подаваемая на входе первая водная фаза	(кг)	121	-	-
Первоначальная проводимость	(мСм/см)	15	8	11
Конечное значение VCR		6,8	6,2	9,6
Средний расход пермеата	(кг/ч/м ²)	16	43,3	30,4
Средняя температура	(°C)	49	41	42
Конечная проводимость	(мСм/см)	13	4	4
Трансмембранное давление	(бар)	30,7	26	25,5
Конечный баланс по био-1,3-BDO ⁽¹⁾	(%)	96	101	101
Извлеченное соединение био-1,3-BDO	(кг)	5,6	11,4	5,4

⁽¹⁾ Количество соединения био-1,3-BDO, выходящего из модуля для нанофильтрации, поделенное на количество соединения био-1,3-BDO, поступающего в модуль для нанофильтрации, ×100.

Обработка с использованием ионообменных смол.

Для удаления остаточных примесей (например, солей, кислот) проводили стадию обработки с использованием ионообменных смол.

Для данных целей пермеат, выходящий из модуля для нанофильтрации, произведенный из "партии 03", был поделен на две аликвоты, обозначаемые как "партия 03-1" и "партия 03-2", до отправления на стадию обработки с использованием ионообменных смол.

Пермеат, выходящий из модуля для нанофильтрации, произведенный из "партии 03" (т.е. "партии 03-1" и "партии 03-2"), из "партии 04" и из "партии 05", подавали в систему для обработки с использованием ионообменных смол.

Система была образована из двух прозрачных поливинилхлоридных колонок (PVC-U - GF Piping System), имеющих следующие далее размеры: диаметр=151 мм, высота=1200 мм. Упомянутые две колонки были соединены последовательно и заполнены ионообменными смолами: первая колонка была заполнена сильной катионной смолой (Dowex™ Monosphere™ 88 - Dow Chemical), в то время как вторая колонка была заполнена слабой анионной смолой (Dowex™ Monosphere™ 77 - Dow Chemical).

Цель операции заключалась в получении проводимости продукта, выходящего из второй колонки, <15 мкСм/см, и, если выходящий продукт имел более высокую проводимость, упомянутый продукт подавали в упомянутую систему еще раз после регенерации смолы.

Упомянутую стадию обработки с использованием ионообменных смол проводили при комнатной температуре (25°C), в то время как расход составлял 3,3 ОС/ч при использовании дозирующего насоса (соленоидного мембранного дозирующего насоса Delta® 4 - ProMinent).

О дополнительных данных в отношении рабочих условий, в которых проводили стадию обработки с использованием ионообменных смол, сообщается в табл. 4. В конце упомянутой обработки при использовании ионообменных смол получали водный раствор, содержащий био-1,3-BDO, воду, легкие органические соединения (например, этанол), тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли, который подавали в ротационный испаритель (стадия первого выпаривания): о количестве извлеченного соединения био-1,3-BDO также сообщается в табл. 4.

Таблица 4

Рабочие условия для обработки с использованием ионообменных смол ("партия "03-1", "партия "03-2", "партия "04" и "партия "05")

		«партия 03-1»	«партия 03-2»	«партия 04»	«партия 05»
Подаваемый на входе пермеат	(кг)	61	60	240	162
«Объем слоя»	(л смолы/колонка)	6	12	12	12
Проводимость пермеата на входе	(мСм/см)	13	13	4	4
Проводимость продукта на выходе	(мкСм/см)	1,8	1,6	0,6	11,1
Расход	(ОС/ч)	3,3	3,3	3,3	3,3
Конечный баланс по био-1,3-BDO ⁽¹⁾	(%)	100 ⁽²⁾		98	94
Извлеченное соединение био-1,3-BDO	(кг)	2,9	2,6	11,2	4,9

⁽¹⁾ Количество соединения био-1,3-BDO, выходящего из системы для обработки с использованием ионообменных смол, поделенное на количество соединения био-1,3-BDO, поступающего в систему для обработки с использованием ионообменных смол, $\times 100$;

⁽²⁾ совокупные количества, полученные от обработки "партии 03-1" и "партии 03-2" с использованием ионообменных смол.

Первое выпаривание.

Для удаления воды и легких органических соединений (например, этанола) водные растворы, полученные со стадии обработки с использованием ионообменных смол, подвергали стадии первого выпаривания.

Таким образом, растворы, полученные со стадии обработки с использованием ионообменных смол, подавали в ротационный испаритель Buchi Rotavapor®, имеющий 20-литровую загрузочную шаровую колбу, которую нагревали в результате погружения в термостатированную водную ванну. Раствор в загрузочную шаровую колбу подавали в полунепрерывном режиме и из испарителя удаляли паровую фазу, получая концентрированный раствор, содержащий био-1,3-BDO, воду, тяжелые органические соединения [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахара, не подвергшиеся превращению, и любые не удаленные соли, который отправляли на стадию второго выпаривания, а также водную фазу, содержащую главным образом воду и следовые количества этанола и био-1,3-BDO, которая могла бы быть отправлена на рециркулирование на одну из следующих далее стадий:

- (a_{1a}) микрофльтрация;
- (a_{1b}) центрифугирование;
- (a₂) нанофльтрация;
- (b) обработка с использованием ионообменных смол.

Условия для упомянутой стадии первого выпаривания представляли собой нижеследующее:

температура термостатированной ванны: 60°C;

давление: 70-10 мбар.

Выпаривание считалось завершенным в конце конденсирования паров. Концентрированные растворы, содержащие био-1,3-BDO, дополнительно очищали, как описано в приведенных ниже примерах. В частности,

концентрированный раствор, имеющий своим происхождением "партию 04", был поделен на две аликвоты, т.е. "партию 04-1" и "партию 04-2";

концентрированные растворы, произведенные из "партии 03-2" и "партии 04-2", дополнительно очищали, как описано в примере 2 (изобретение) и в примере 5 (изобретение) соответственно;

концентрированный раствор, произведенный из "партии 03-1", дополнительно очищали, как описано в примере 3 (сравнительный);

концентрированные растворы, произведенные из "партии 05" и "партии 04-1", дополнительно очищали, как описано в примере 4 (сравнительный) и в примере 6 (сравнительный) соответственно.

Пример 2. Очистка био-1,3-BDO (второе и третье выпаривание) (изобретение).

Стадии второго выпаривания и третьего выпаривания проводили в соответствии с тем, о чем сообщается ниже, в рабочих условиях, о которых сообщается в табл. 5.

Для данных целей концентрированный раствор, имеющий своим происхождением стадию первого выпаривания, т.е. "партию 03-2" (приблизительно 2,6 кг), подавали в ротационный испаритель (Laborota® 4003 control - Heidolph), имеющий 2-литровую загрузочную шаровую колбу.

Нагревание проводили в результате погружения загрузочной шаровой колбы в масляную ванну, снабженную термостатом. Конденсатор был образован из стеклянного змеевика, во внутреннем про-

странстве которого в замкнутом контуре циркулировали вода и этиленгликоль (приблизительно 10%). Охлаждение текучего хладагента проводили при использовании воздушно/жидкостного криостата.

Испытание начиналось в рабочих условиях стадии первого выпаривания (т.е. 60°C в термостатированной ванне и давление в диапазоне 70-30 мбар) вплоть до подтверждения отсутствия выпаривания из образца. Любую извлеченную водную фазу отбрасывали. Впоследствии рабочими условиями, использованными для стадии второго выпаривания и для стадии третьего выпаривания, являются соответствующие условия, о которых сообщается в табл. 5 (выпаривание считалось завершенным в конце конденсирования паров): второе выпаривание (стадия II) и третье выпаривание (стадия III). Об извлеченных количествах фазы (II) и фазы (III) в соответствии с представленным ниже определением также сообщается в табл. 5.

Таблица 5

Рабочие условия и фазы, извлеченные из "партии 03-2"

II-е выпаривание и III-е выпаривание					
Фазы	Масса (г)	Давление (мбар)	(Макс.) температура масляной ванны (°C)	Температура конденсатора (°C)	Скорость выпаривания (г/ч)
Фаза II	128	12 – 10 (стадия II)	110 (стадия II)	1 (стадия II)	36 (стадия II)
Фаза III	2289	12 – 10 (стадия III)	125 (стадия III)	15 (стадия III)	264 (стадия III)

Со стадии II (стадии второго выпаривания) получали водную фазу, содержащую воду, органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, меньшей, чем соответствующая температура био-1,3-BDO, и следовые количества неочищенного соединения био-1,3-BDO, которую утилизировали на полигоне для захоронения отходов, а также концентрированный раствор (фазу II), содержащий био-1,3-BDO, воду и следовые количества тяжелых органических соединений [например, 4-гидрокси-2-бутанон (4-ОН-2В)], сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей, которые формировали подаваемый поток для стадии третьего выпаривания (стадии III).

Со стадии III (стадии третьего выпаривания) получали водную фазу (фазу III), содержащую очищенное соединение био-1,3-BDO, а также органическую фазу (фазу IV), содержащую любые органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, большей, чем соответствующая температура для био-1,3-BDO, и следовые количества неочищенного соединения био-1,3-BDO, сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей.

В табл. 6 сообщается о газохроматографическом (ГХ) анализе, проводимом, как описано выше в примере 1, в отношении извлеченных фаз и подаваемого потока ("партии 03-2").

Таблица 6

Композиция "партии 03-2" и извлеченных фаз

Композиция (³) (%)	«партия 03-2»				
	Н ₂ O	Фаза III	Фаза II	Фаза IV	
	Био-1,3-BDO	8,8%	1,5%	43,0%	н. о.
	Био-4-ОН-2В ⁽¹⁾	88,0%	96,6%	34,9%	408 г/л
	Продукты разложения 1,3-BDO ⁽²⁾	1,0%	0,9%	5,9%	н. о.
	Глюкоза	0%	0%	0%	н. о.
		0,1 г/л	0 г/л	0 г/л	15,5 г/л

⁽¹⁾ Био-4-гидрокси-2-бутанон;

⁽²⁾ совокупность из 3-бутен-2-она, 2-бутен-1-ола (цис- и транс-изомеров), 3-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола;

⁽³⁾ остальное до 100 составляют другие примеси, о которых не сообщается в табл. 6.

Фаза IV имела внешний вид цвета жженого сахара, и ее анализировали при использовании только высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при выполнении операции, как описано выше в примере 1.

Между тем для анализа фазы II и фазы III использовали газовый хроматограф (ГХ) Agilent HP6890, снабженный инжектором Split/Splitless на колонке Quadrex 007 FFAP с длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, пленкой 1 мкм, использованный носитель представлял собой гелий при скорости 50 см/с, детектором был пламенный детектор. Определение проводили при использовании внутреннего стандарта с калибровочными кривыми для известных индивидуальных компонентов. Кроме того, в целях анализа воды для фазы III использовали титрование Карла Фишера (831 KF Coulometer Metrohm) (для фазы II количество воды рассчитывали по разности).

Фазу III впоследствии подавали в систему для дегидратации в целях производства бутенолов при выполнении операции как описано в примере 7, о котором сообщается ниже.

Пример 3. Очистка био-1,3-BDO (сравнительная).

Концентрированный раствор, имеющий своим происхождением "партию 03-1" и составляющий приблизительно 2,7 кг, подавали в дистилляционную колонну и подвергали переработке по партиям. Дистилляцию проводили при использовании 5-литрового перегонного куба и адиабатической колонны (диаметр=2 см, высота=60 см) с насадкой Sulzer. Во время дистилляции удаляли остаточную воду и ор-

ганические соединения, характеризующиеся температурой кипения в диапазоне между соответствующими температурами для воды и био-1,3-BDO, в то время как высококипящие органические соединения, остаточные соли и сахар, не подвергшийся превращению, оставались в перегонном кубе: о фракциях, полученных от дистилляции, сообщается в табл. 7.

Таблица 7

Фракции, отогнанные из партии 03-1

Дистилляция для партии 03-1							
Фракция	Масса (г)	Давление (мбар)	Флегмовое число	(Макс.) температура паров (°C)	(Макс.) температура перегонного куба (°C)	Температура конденсатора (°C)	Скорость дистилляции (мл/ч)
1	93	67	5	36	134	- 5	15
2	16	50	5	69	127	- 5	3
3	28	50	5	88	127	- 5	5
4	14	50	5	116	128	- 5	4
5	11	50	5	121	128	- 5	2
6	13	50	5	124	128	- 5	3
7	2159	50	2	125	131	- 5	66
8	183	50	2	125	140	- 5	73

Фракции, обогащенные по био-1,3-BDO, являются фракцией 7 и фракцией 8. Однако все извлеченные фракции оказывались загрязненными молекулой, не присутствующей в исходном растворе; упомянутую молекулу идентифицировали при использовании различных аналитических методов (ИК-ПФ, ГХ-МС, ГХ, ЯМР) как кеталь, который образуется в результате прохождения реакции между био-1,3-BDO и 3-бутен-2-оном (MVK), а именно 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксан (DMV13Diox). В частности, хроматограмма, полученная при использовании газохроматографического (ГХ) анализа, проводимого как описано выше в примере 1, сделала возможным наблюдение присутствия во всех фракциях нового пика, не присутствующего в начальном подаваемом потоке. Интенсивность пика в различных фракциях оказалась различающейся, таким образом, для различных фракций использовали различные аналитические методики. Анализ ЯМР в растворе, ИК-ПФ и ГХ-МС идентифицировали упомянутую молекулу как 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксан (DMV13Diox). Упомянутые анализы проводили следующим далее образом.

Спектроскопический анализ ЯМР для образца фракции 1.

Спектры ЯМР регистрировали при использовании прибора Bruker Avance 400 NMR в растворе в дейтерированном ацетоне. Сигнал от CH_3 ацетона, расположенный в области 2,05 м.д. в спектре ^1H -ЯМР и в области 29,5 м.д. в спектре ^{13}C -ЯМР, принимали за эталонный сигнал.

В спектре ^1H -ЯМР идентифицировали различные продукты (с различными интенсивностями: в их числе соединение, присутствующее в наибольшем количестве, характеризуется присутствием явно опознаваемой винильной группы $\text{CH}_2=\text{CH}-$ в областях 5,80, 5,32 и 5,29 м.д., что соответствует по интенсивности набору сигналов, приписываемых $\text{CH}_2\text{-O-}$ и CH-O- , характеризующемуся на удивление высокой константой взаимодействия, причем это в общем случае встречается только для циклических алифатических систем). Упомянутые результаты сделали возможным идентифицирование кеталевой частицы, в частности, исходя из знания основных соединений фракции, как DMV13Diox. Все взаимодействия, кроме того, оценивали только при использовании спектра ^1H - ^1H двумерной корреляционной спектроскопии.

Масс-спектр для образца фракции 7.

Фракцию 7 анализировали при использовании газовой хроматографии - масс-спектрометрии (ГХ-МС) на спектрометре с одной квадрупольной линзой (Trace DSQ, Thermo), используя метод анализа паровой фазы над жидкостью. Измерения для образца проводили во флаконе для парового анализа и образец нагревали до 80°C на протяжении приблизительно 1 ч. Впоследствии 1 мл газовой фазы супернатанта на жидкости (площадь поверхности и пары, произведенные от рассматриваемого образца) вводили в газовый хроматограф при использовании способа, который делает возможным отделение воздуха (в избытке) от органических компонентов. Используемые условия анализа представляли собой нижеследующее: температурная схема газового хроматографа от 50 до 300°C при 4°C/мин, введение пробы с делением потока, температура инжектора 280°C, переходной линии 250°C. Масс-спектры регистрировали в диапазоне от 35 до 500 дальтонов в режиме электронной ионизации (ЭИ).

Масс-спектр (ЭИ) для частиц при времени удерживания 3,9 мин.

Несмотря на невидимость молекулярного иона, как это можно предположить, имеют место потеря метила (CH_3) из молекулярного иона с образованием иона 127 (относительное содержание 22,5%) и потеря 27 (аллила) для иона 115 (относительное содержание 80,9%). Таким образом, согласно оценке молекулярная масса составляет 142, что подтвердило бы гипотезу, выдвинутую на основании анализа ЯМР, о котором сообщалось выше. Исходя из структуры гипотетически предложенной на основании анализа ЯМР, возможным также было бы объяснение и для других фрагментарных ионов, полученных в спектре ЭИ-МС (действительно, методика ЭИ в общем случае включает высокую степень фрагментирования органических молекул и таким образом делает возможными реконструирование или подтверждение струк-

туры). В частности:

основной ион 55 (относительное содержание 100%) мог бы соответствовать частице $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3^{+*}$,

ион 71 (относительное содержание 35,3%) - частице $\text{CH}_2=\text{CHCHOCH}_3^{+*}$.

Масс-спектр (ЭИ) для частиц при времени удерживания 4,44 мин.

Основной ион 55 (относительное содержание 100%) - частица $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3^{+*}$, ион 71 (относительное содержание 19,3%) - частица $\text{CH}_2=\text{CHCHOCH}_3^{+*}$.

Ион 127 (относительное содержание 32,5%) в результате потери метила из молекулярного иона;

потеря 27 (аллила) из молекулярного иона для иона 115 (относительное содержание 11,9%).

Спектр ИК-ПФ для образца фракции 1.

Спектры ИК-ПФ для образцов, осажденных на окошке из KBr, получали при использовании спектрометра Nicolet Nexus FT-IR при 64 сканированиях и разрешении 2 см^{-1} .

Полосы, приписываемые винильным группам продукта DMV13Diox, обнаруживались в областях 3088 см^{-1} (асимметричное валентное колебание CH_2), 985 и 916 см^{-1} (всерные колебания CH и CH_2), в то время как полосы в диапазоне $1200-1100 \text{ см}^{-1}$ и в области 962 см^{-1} могут быть приписаны соответственно, асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи C-O . Подобным образом исходя из продукта DMV13Diox могли бы быть идентифицированы колебания связи C-O-C в области 1050 см^{-1} и двойной связи C=C в области 1640 см^{-1} .

В табл. 8 сообщается о газохроматографическом (ГХ) анализе, проводимом, как описано в примере 1, в отношении подаваемого потока ("партии 03-1"), фракции 7 и фракции 8, произведенных от дистилляции для "партии 03-1", и остатка в перегонном кубе, полученного в конце дистилляции.

Таблица 8

Анализ ГХ для фракций, обогащенных по био-1,3-BDO

Композиция ⁽³⁾ (%)		«партия 03-1»	Фракция 7	Фракция 8	Остаток в перегонном кубе
	H_2O	3,1%	0,1%	0,1%	н. о.
	Био-1,3-BDO	88,3%	98,0%	97,5%	544 г/л
	Био-4-ОН-2В ⁽¹⁾	1,6%	0%	0%	н. о.
	DMV13Diox ⁽²⁾	0%	0,4%	0,2%	н. о.
	Глюкоза	н. о.	0 г/л	0 г/л	5,3 г/л

⁽¹⁾ Био-4-гидрокси-2-бутанон;

⁽²⁾ 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксан (при выражении через процентную долю площади исходя из площади пика для био-1,3-BDO);

⁽³⁾ остальное до 100 составляют другие примеси, о которых не сообщалось в табл. 8.

Остаток в перегонном кубе имел внешний вид цвета жженого сахара, и его анализировали при использовании только метода ВЭЖХ при выполнении операции, как описано в представленном выше примере 1. Кроме того, в целях анализа воды для фракции 7 и для фракции 8 использовали титрование Карла Фишера (831 KF Coulometer Metrohm).

Пример 4. Очистка био-1,3-BDO (сравнительная).

Раствор, имеющий своим происхождением "партию 05" и составляющий приблизительно 4,2 кг, подавали в дистилляционную колонну и подвергали переработке по партиям. Дистилляцию проводили при использовании 5-литрового перегонного куба и адиабатической колонны (диаметр=2 см, высота=60 см) с насадкой Sulzer. Во время дистилляции удаляли остаточную воду и органические соединения, характеризующиеся температурой кипения в диапазоне между соответствующими температурами для воды и био-1,3-BDO, в то время как высококипящие органические соединения, остаточные соли и сахар, не подвергшийся превращению, оставались в перегонном кубе; о фракциях, полученных от дистилляции, сообщается в табл. 9.

Таблица 9

Фракции, отогнанные из "партии 05"

Дистилляция для «партии 05»							
Фракция	Масса (г)	Давление (мбар)	Флегмовое число	(Макс.) температура паров (°C)	(Макс.) температура перегонного куба (°C)	Температура конденсатора (°C)	Скорость дистилляции (мл/ч)
1	956	35	3	22	95	1	6
2	158	10	5	70	105	1	27
3	142	10	15	74	94	1	9
4	122	10	15	77	95	1	9
5	111	10	15	73	96	1	9
6	3277	12	3	85	107	10	32
7	135	12	3	85	137	10	34

Фракции, обогащенные по био-1,3-BDO, являются фракцией 6 и фракцией 7.

В результате уменьшения давления в колонне и, таким образом, температуры системы избегают об-

разования 3-бутен-2-она (MVK) и соответствующего кетала. Однако в последней отогнанной фракции (фракции 7) отмечается присутствие продуктов разложения био-1,3-BDO, которые приводят к уменьшению выхода дистилляции: в табл. 10 сообщается о газохроматографическом анализе, проводимом, как описано в представленном выше примере 1, в отношении фракций, обогащенных по био-1,3-BDO.

Таблица 10

Анализ ГХ для фракций, обогащенных по 1,3-BDO, из "партии 05"

		«партия 05»	Фракция 5	Фракция 6	Фракция 7	Остаток в перегонном кубе
Композиция (⁽⁴⁾ (%))	H ₂ O	4,3%	0,6%	0,3%	0,9%	н. о.
	Био-1,3-BDO	91,3%	96,5%	98,2%	97,9%	266 г/л
	Био-4-ОН-2В ⁽¹⁾	0,6%	0%	0%	0%	н. о.
	DMV13Diox ⁽²⁾	0%	0%	0%	0%	н. о.
	Продукты разложения 1,3-BDO ⁽³⁾	0%	0%	0,01%	0,58%	н. о.
	Глюкоза	0,2 г/л	0 г/л	0 г/л	0 г/л	7,6 г/л

⁽¹⁾ Био-4-гидрокси-2-бутанон;

⁽²⁾ 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксан (при выражении через процентную долю площади исходя из площади пика для био-1,3-BDO);

⁽³⁾ совокупность из бутен-2-она, 2-бутен-1-ола (цис- и транс-изомеров), 3-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола;

⁽⁴⁾ остальное до 100 составляют другие примеси, о которых не сообщалось в табл. 10.

Остаток в перегонном кубе имел внешний вид цвета жженого сахара, и его анализировали при использовании только метода ВЭЖХ при выполнении операции, как описано в представленном выше примере 1. Кроме того, в целях анализа воды для фракции 5, для фракции 6 и для фракции 7 использовали титрование Карла Фишера (831 KF Coulometer Metrohm).

Впоследствии фракцию 6 из "партии 5" подавали в систему для дегидратации в целях производства бутенолов при выполнении операции, как описано в представленном ниже примере 7.

Пример 5. Очистка био-1,3-BDO (второе и третье выпаривание) (изобретение).

Стадии второго и третьего выпариваний проводили в соответствии с тем, о чем сообщается ниже, в рабочих условиях, о которых сообщается в табл. 11.

Для данных целей концентрированный раствор, имеющий своим происхождением стадию первого выпаривания, то есть "партию 04-2" (приблизительно 6,8 кг), подавали в ротационный испаритель (Laborota® 4003 control - Heidolph), имеющий 2-литровую загрузочную шаровую колбу.

Нагревание проводили в результате погружения загрузочной шаровой колбы в масляную ванну, снабженную термостатом. Конденсатор был образован из стеклянного змеевика, во внутреннем пространстве которого в замкнутом контуре циркулировали вода и этиленгликоль (приблизительно 10%). Охлаждение текучего хладагента проводили при использовании воздушно/жидкостного криостата.

Испытание начиналось в рабочих условиях стадии первого выпаривания (т.е. 60°C в термостатированной ванне и давление в диапазоне 70-30 мбар) вплоть до подтверждения отсутствия выпаривания из образца. Любую извлеченную водную фазу отбрасывали. Впоследствии рабочими условиями, использованными для стадии второго выпаривания и для стадии третьего выпаривания, являются соответствующие условия, о которых сообщается в табл. 11 (выпаривание считалось завершенным в конце конденсирования паров): второе выпаривание (стадия II) и третье выпаривание (стадия III). Об извлеченных количествах фазы (II) и фазы (III) в соответствии с представленным ниже определением также сообщается в табл. 11.

Таблица 11

Рабочие условия и фазы, извлеченные из "партии 04-2"

II-е выпаривание и III-е выпаривание					
Фазы	Масса (г)	Давление (мбар)	(Макс.) температура масляной ванны (°C)	Температура конденсатора (°C)	Скорость выпаривания (г/ч)
Фаза II	464	12 – 10 (стадия II)	110 (стадия II)	1 (стадия II)	28 (стадия II)
Фаза III	6827	12 – 10 (стадия III)	125 (стадия III)	15 (стадия III)	338 (стадия III)

Со стадии II (стадии второго выпаривания) получали водную фазу, содержащую воду, органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, меньшей, чем соответствующая температура био-1,3-BDO, и следовые количества неочищенного соединения био-1,3-BDO, которую утилизировали на полигоне для захоронения отходов, а также концентрированный раствор (фазу II), содержащую био-1,3-BDO, воду и следовые количества тяжелых органических соединений (например, 4-гидрокси-2-бутанона), сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей, которые формировали подаваемый поток для стадии третьего выпаривания (стадия III).

Со стадии III (стадии третьего выпаривания) получали водную фазу (фазу III), содержащую очищенное соединение био-1,3-BDO, а также органическую фазу (фазу IV), содержащую любые органические соединения, характеризующиеся температурой кипения, большей, чем соответствующая температура для био-1,3-BDO, и следовые количества неочищенного соединения био-1,3-BDO, сахаров, не подвергшихся превращению, и любых не удаленных солей.

В табл. 12 сообщается о газохроматографическом (ГХ) анализе, проводимом как описано выше в примере 1 в отношении извлеченных фаз и подаваемого потока ("партии 04-2").

Таблица 12

Композиция "партии 04-2" и извлеченных фаз

Композиция (⁽³⁾ %)		«партия 04-2»	Фаза III	Фаза II	Фаза IV
	H ₂ O	4,2%	0,7%	52,8%	н. о.
	Био-1,3-BDO	94,1%	97,8%	34,9%	374 г/л
	Био-4-ОН-2В ⁽¹⁾	1,1%	0,8%	5,9%	н. о.
	Продукты разложения 1,3-BDO ⁽²⁾	0%	0%	0%	н. о.
	Глюкоза	0,4 г/л	0 г/л	0 г/л	26,9 г/л

⁽¹⁾ Био-4-гидрокси-2-бутанон;

⁽²⁾ совокупность из 3-бутен-2-она, 2-бутен-1-ола (цис- и транс-изомеров), 3-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола;

⁽³⁾ остальное до 100 составляют другие примеси, о которых не сообщалось в табл. 12.

Фаза IV имела внешний вид цвета жженого сахара, и ее анализировали при использовании только высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при выполнении операции, как описано выше в примере 1.

Кроме того, в целях анализа воды для фазы (III) использовали титрование Карла Фишера (831 KF Coulometer Metrohm) (для фазы II количество воды рассчитывали по разности).

Фазу III впоследствии подавали в систему для дегидратации в целях производства бутенолов при выполнении операции, как описано в примере 7, о котором сообщается ниже.

Пример 6. Очистка био-1,3-BDO (сравнительная).

Раствор, имеющий своим происхождением "партию 04-1" и составляющий приблизительно 4,05 кг, подавали в дистилляционную колонну и подвергали переработке по партиям. Дистилляцию проводили при использовании 5-литрового перегонного куба и адиабатической колонны (диаметр=2 см, высота=60 см) с насадкой Sulzer. Во время дистилляции удаляли остаточную воду и органические соединения, характеризующиеся температурой кипения в диапазоне между соответствующими температурами для воды и био-1,3-BDO, в то время как высококипящие органические соединения, остаточные соли и сахар, не подвергшийся превращению, оставались в перегонном кубе: о фракциях, полученных от дистилляции, сообщается в табл. 13.

Таблица 13

Фракции, отогнанные из "партии 04-1"

Дистилляция для «партии 04-1»							
Фракция	Масса (г)	Давление (мбар)	Флегмовое число	(Макс.) температура паров (°C)	(Макс.) температура перегонного куба (°C)	Температура конденсатора (°C)	Скорость дистилляции (мл/ч)
1	124	30	3	24	97	- 1	16
2	70	12	30	82	102	5	6
3	260	12	3	84	103	5	55
4	3446	12	3	86	110	5	53
5	26	12	3	84	118	10	45

Фракции, обогащенные по био-1,3-BDO, являются фракцией 4 и фракцией 5.

В результате уменьшения давления в колонне и, таким образом, температуры системы избегают образования 3-бутен-2-она (MVK) и соответствующего кетала. Однако в последней отогнанной фракции (фракции 5) отмечается присутствие продуктов разложения био-1,3-BDO, которые приводят к уменьшению выхода для дистилляции: в табл. 14 сообщается о газохроматографическом (ГХ) анализе, проводимом, как описано в представленном выше примере 1 в отношении фракций, обогащенных по био-1,3-BDO, и подаваемого потока ("партии 04-1").

Таблица 14

Анализ ГХ для фракций, обогащенных по 1,3-BDO, из "партии 04-1"

		«партия 04-1»	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 5	Остаток в перегонном кубе
Композиция (⁽⁴⁾ %)	H ₂ O	2,6%	0,4%	0,1%	н. о.	н. о.
	Био-1,3-BDO	95,5%	97,5%	99%	99%	536 г/л
	Био-4-ОН-2В ⁽¹⁾	0,9%	0,5%	0%	0%	н. о.
	DMV13Diox ⁽²⁾	0%	0%	0%	0%	н. о.
	Продукты разложения 1,3-BDO ⁽³⁾	0%	0,04%	0%	0,03%	н. о.
	Глюкоза	0,1 г/л	0 г/л	0 г/л	0 г/л	1,2 г/л

⁽¹⁾ Био-4-гидрокси-2-бутанон;⁽²⁾ 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксан (при выражении через процентную долю площади исходя из площади пика для био-1,3-BDO);⁽³⁾ совокупность из бутен-2-она, 2-бутен-1-ола (цис- и транс-изомеров), 3-бутен-1-ола, 3-бутен-2-ола;⁽⁴⁾ остальное до 100 составляют другие примеси, о которых не сообщалось в табл. 14.

Остаток в перегонном кубе имел внешний вид цвета жженого сахара, и его анализировали при использовании только метода ВЭЖХ при выполнении операции, как описано в представленном выше примере 1. Кроме того, в целях анализа воды для фракций 3, 4 и 5 использовали титрование Карла Фишера (831 KF Coulometer Metrohm).

Впоследствии фракцию 4 из "партии 04-1" подавали в систему для дегидратации в целях производства бутенолов при выполнении операции, как описано в примере 7, о котором сообщается ниже.

О выходах для примера 2 (изобретения) (фазы III из "партии 03-2"), примера 4 (сравнительный) (фракции 6 из "партии 05"), примера 5 (изобретения) (фазы III из "партии 04-2") и примера 6 (сравнительный) (фракции 4 из "партии 04-1") сообщается в табл. 15. О выходах для примера 3 (сравнительный) не сообщается, поскольку фракции, обогащенные по 1,3-BDO, являются загрязненными 2,4-диметил-2-винил-1,3-диоксаном (DMV13Diox), и их не отправляют в систему для дегидратации в целях производства бутенолов.

Таблица 15

Выход и скорость извлечения для фракций из примера 1 и примера 4 (изобретения), примера 3 и примера 5 (сравнительные)

	Общий массовый баланс	Общий массовый баланс по био-1,3-BDO	Извлечение для фракции, обогащенной по био-1,3-BDO	Совокупная скорость извлечения (г/ч)	Скорость извлечения для био-1,3-BDO (г/ч)
Пример 2 (изобретения) («партия 03-2»)	100%	99%	97%	139	264
Пример 4 (сравнительный) («партия 05»)	99%	99%	84%	24	32
Пример 5 (изобретения) («партия 04-2»)	101%	99%	96%	192	338
Пример 6 (сравнительный) («партия 04-1»)	100%	97%	88%	44	53

Совокупную скорость извлечения рассчитывали как совокупность из извлеченных фаз или фракций (г), поделенную на полные часы испытания (ч), при проведении отсчета от первой удаленной сконденсированной капли. Скорость извлечения для био-1,3-BDO рассчитывали в качестве количества извлеченных очищенных фазы или фракции (г), поделенного на часы очистки данных индивидуальных фазы или фракции (ч), при проведении отсчета от удаленной первой сконденсированной капли упомянутых фазы или фракции.

Как это можно видеть исходя из данных, о которых сообщалось в табл. 15, пример 2 и пример 5 (изобретения) оказываются демонстрирующими больший выход (т.е. извлечение фазы или фракции, обогащенных по био-1,3-BDO), чем пример 4 и пример 6 (сравнительные), а скорость извлечения для био-1,3-BDO из использованных фазы или фракции оказывается намного большей.

Пример 7. Производство био-бутенолов из био-1,3-BDO.

Очищенное соединение 1,3-BDO, полученное в примере 2 (изобретения) (фазу III из "партии 03-2"), и очищенное соединение био-1,3-BDO, полученное в примере 4 (сравнительный) (фракцию 6 из "партии 05"), подвергали каталитической дегидратации при выполнении операции следующим далее образом.

Для данных целей сначала синтезировали катализаторы А и В при выполнении операции следующим далее образом.

Синтез катализатора А.

В стеклянном химическом стакане, снабженном якорем магнитной мешалки, приготавливали раствор 870 г гексагидрата нитрата церия в 4200 г воды в результате интенсивного перемешивания при комнатной температуре (25°C). Полученный раствор переводили в стеклянный реактор, снабженный мешалкой в форме пластинки, и выдерживали при перемешивании на протяжении 15 мин. К полученному раствору, выдерживаемому при перемешивании, при использовании перистальтического насоса добавляли 790 г водного раствора при 15% гидроксида аммония (NH_4OH), приготовленного прежде в результате разбавления коммерческого водного раствора при 28-30%, на протяжении 3 ч при одновременном отслеживании значения pH при использовании стеклянного электрода для измерения значения pH Metrohm (6.0248.030), соединенного с pH-метром Metrohm 691. В конце добавления раствора значение pH суспензии составляло 9,0, все в целом оставляли при перемешивании в тех же самых условиях на протяжении 64 ч, в конце чего значение pH оказывалось равным 4,3. Впоследствии к полученной суспензии, выдерживаемой при перемешивании, при использовании перистальтического насоса добавляли еще 90 г водного раствора при 15% гидроксида аммония (NH_4OH), приготовленного прежде как описано выше, на протяжении 25 мин при получении суспензии при значении pH 9,0. Суспензию оставляли при перемешивании на протяжении 24 ч, в конце чего значение pH измеряли еще раз, и оно оказывалось равным 8,8, и получали преципитат. Полученный преципитат отфильтровывали, промывали при использовании приблизительно 10 л воды, а впоследствии высушивали в печи при 120°C на протяжении 2 ч. После высушивания полученное твердое вещество прокаливали на протяжении 6 часов при 600°C.

Синтез катализатора В.

В химический стакан, снабженный мешалкой с тефлоновой серповидной лопастью, добавляли 200 г водного раствора при приблизительно 30% гидроксида аммония (NH_4OH) и для измерения значения pH вводили электрод [стеклянный электрод для измерения значения pH Metrohm (6.0248.030), соединенный с pH-метром Metrohm 780]. В еще одном химическом стакане, снабженном якорем магнитной мешалки, приготавливали раствор 200 г гексагидрата нитрата церия в 200 г воды: после этого нитрат церия солиобилизовали в результате интенсивного перемешивания при комнатной температуре (25°C). Полученный раствор вводили в капельный дозатор и подавали каплю за каплей на протяжении 6 мин в вышеупомянутый раствор гидроксида аммония, содержащийся в химическом стакане, при постоянном интенсивном перемешивании. Значение pH для полученной суспензии составляло 10,1. Все в целом оставляли при интенсивном перемешивании на протяжении 3 ч, в течение которых добавляли 200 мл воды и измеряли значение pH, которое составляло 9,6. Все в целом оставляли при интенсивном перемешивании на протяжении еще 1,5 ч, в конце чего добавляли еще 200 мл воды и еще раз измеряли значение pH, которое составляло 9,5. Упомянутую суспензию оставляли при интенсивном перемешивании на протяжении 64 ч, в конце чего еще раз измеряли значение pH, которое составляло 4,5. Впоследствии добавляли еще 23 г водного раствора при приблизительно 30% гидроксида аммония (NH_4OH) при получении значения pH 9,0: все это оставляли при перемешивании на протяжении 6 ч при получении значения pH 8,5. Впоследствии добавляли 16 г водного раствора при приблизительно 30% гидроксида аммония (NH_4OH) при получении значения pH 9,0. Все это оставляли при интенсивном перемешивании на протяжении 17 ч, в конце чего значение pH составляло 7,9, и получали преципитат. Полученный преципитат отфильтровывали, промывали при использовании 2 л воды, а впоследствии высушивали в печи при 120°C на протяжении 2 ч. После высушивания полученное твердое вещество прокаливали на протяжении 5 ч при 600°C.

Реакция дегидратации.

Реакцию дегидратации для био-1,3-BDO проводили в стальном трубчатом реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора AISI 316L, имеющем длину 400 мм и внутренний диаметр 9,65 мм. Реактор был термостатирован до температуры реакции при использовании электрического нагревателя. Для оптимального регулирования температуры внутри реактора вдоль его оси имеется карман, имеющий внешний диаметр 3 мм, который вмещает термопару для регулирования температуры.

Катализаторы, использованные в данных испытаниях, просеивали и отбирали во фракцию в диапазоне от 0,5 до 1 мм. Загрузку катализатора, равную 3 г, вводили в реактор между двумя слоями инертного материала (корунда), каталитический слой удерживался на месте при использовании перегородки из спеченной стали, расположенной на основании реактора.

Подачу проводили с верха реактора выше области, заполненной инертным материалом, где данная область также выполняет функцию испарителя и обеспечивает возможность перевода реагентов в газообразное состояние и достижения ими температуры реакции до вхождения в контакт с катализатором. Таким образом, реактор демонстрирует компоновку с нисходящим потоком.

Жидкие реагенты подавали при использовании дозирующего насоса, относящегося к типу, используемому при высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Газы подавали при использовании теплового массового расходомера (TMP). По ходу технологического потока ниже реактора полученные продукты охлаждали в теплообменнике, а сконденсированную жидкость собирали в стеклянных флаконах при использовании последовательности из клапанов с регулировкой по времени. Собранные

образцы жидкостей анализировали при использовании газохроматографического анализа, используя газовый хроматограф (ГХ) Agilent HP6890, снабженный инжектором Split/Splitless на колонке Quadrex 007 FFAP с длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, пленкой 1 мкм, использованный носитель представлял собой гелий при скорости 50 см/с, детектором был пламенный детектор. Определение проводили при использовании внутреннего стандарта с калибровочными кривыми для известных индивидуальных компонентов.

Между тем неконденсируемые газы анализировали при использовании газового хроматографа (ГХ), работающего в режиме реального времени, и в конце концов отправляли в газоизмеритель, относящийся к типу с мерным барабаном, для измерения объема. Анализ газов в режиме реального времени проводили при использовании газового хроматографа (ГХ) Agilent HP7890, имеющего колонку HP-AI/S с длиной 50 м, диаметром 0,53 мм, пленкой 15 микронов, использованный носитель представлял собой гелий при скорости 30 см/с, детектором был пламенный детектор. Определение проводили при использовании внешнего стандарта с калибровочными кривыми для известных индивидуальных компонентов.

Каталитические эксплуатационные характеристики, о которых сообщается в табл. 16 и 17, выражают при вычислении степени превращения для био-1,3-BDO ($C_{1,3-BDO}$) и селективностей по бутенолам в соответствии с формулами, о которых сообщается ниже:

$$C_{1,3-BDO} = \frac{(\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вх}} - (\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вых}}}{(\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вх}}} \times 100$$

$$S_{\text{бутенолы}} = \frac{\text{моли}_{\text{бутенолы}}}{(\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вх}} - (\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вых}}} \times 100$$

где $(\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вх}}$ = моли 1,3-бутандиола на входе;

$(\text{моли}_{1,3-BDO})_{\text{вых}}$ = моли 1,3-бутандиола на выходе;

$\text{моли}_{\text{бутенолы}}$ = совокупные моли алкенолов [обозначающих 3-бутен-2-ол (метилвинилкарбинол) и 2-бутен-1-ол (кротилловый спирт)].

Для случая превышения совокупностью из селективностей по всем продуктам 100% результат испытания выражают в виде селективности по бутенолам, приведенной к 100, или

$$S_{\text{бутенолы, приведение}} = \frac{S_{\text{бутенолы}}}{\sum S_{\text{продукты}}} \times 100$$

До начала каталитического испытания катализатор подвергают обработке "in situ" при 300°C в токе азота (N_2). В упомянутый реактор впоследствии подают 36 г/ч 83,3%-ного раствора 1,3-бутандиола в воде при атмосферном давлении (1 бар абсолютного давления).

Приблизительно 3,19 кг фракции 6 из "партии 05", полученной как описано в примере 4 (сравнительный), разбавляли при использовании 640 г воды. Полученный раствор подавали в реактор для дегидратации при использовании катализатора А при температуре 370°C в отсутствие катализатора, демонстрирующего проблемы, связанные с потерей активности или потерей выхода.

Впоследствии во втором испытании, в котором использовали катализатор В, подавали 2,135 кг фазы III из "партии 03-2", полученной как описано в примере 2 (изобретения), при добавлении 428 г воды. Температуру реакции устанавливали равной 355°C. Также и в данном случае катализатор не демонстрировал проблем, связанных с потерей активности или потерей выхода.

В табл. 16 сообщается о каталитических результатах, полученных применительно к степени превращения (C%) и селективности (S%) при вычислении, как описано выше.

Таблица 16

Результаты испытаний по дегидратации в отношении очищенного соединения био-1,3-BDO, полученного в примере 2 (изобретения) (фаза III из "партии 03-2") и примере 4 (сравнительный) (фракция 6 из "партии 05")

	Катализатор	Температура (°C)	Степень превращения (%)	Селективность (%)	Выход (%)
Пример 4 (сравнительный) (фракция 6 из «партии 05»)	А	370 °C	95	96	91
Пример 2 (изобретения) (фаза III из «партии 03-2»)	В	355 °C	98	91	89

Пример 8.

Очищенное соединение био-1,3-BDO, полученное в примере 5 (изобретения) (фазу III из "партии 04-2"), и очищенное соединение био-1,3-BDO, полученное в примере 6 (сравнительный) (фракцию 4 из "партии 04-1") подвергали каталитической дегидратации при выполнении операции следующим далее образом.

Для данных целей сначала синтезировали катализатор С при выполнении операции следующим далее образом.

Синтез катализатора С.

Приготовление катализатора на основе экструдированного диоксида церия.

Экструдированный катализатор получали в результате выполнения операции, как описано в примере 9 из международной патентной заявки WO 2015/173780 на имя заявителя.

Для данных целей в стеклянном химическом стакане, снабженном якорем магнитной мешалки, приготавливали раствор 870 г гексагидрата нитрата церия (99%, от компании Aldrich, код продукта 238538; номер CAS 10294-41-4) в 4200 г воды в результате интенсивного перемешивания при комнатной температуре (25°C). Полученный раствор переводили в стеклянный реактор, снабженный мешалкой в форме пластинки, и выдерживали при перемешивании на протяжении 15 мин. К полученному раствору, выдерживаемому при перемешивании, при использовании перистальтического насоса добавляли 790 г водного раствора при 15% гидроксида аммония (NH_4OH), приготовленного прежде в результате разбавления коммерческого водного раствора при 28-30% (от компании Aldrich, 28-30% NH_3 Basis ACS reagent; код продукта 221228; номер CAS 1336-21-6), на протяжении 3 ч при одновременном отслеживании значения pH при использовании стеклянного электрода для измерения значения pH Metrohm 6.0248.030, соединенного с pH-метром Metrohm 691. В конце добавления раствора значение pH суспензии составляло 9,0: все в целом оставляли при перемешивании на протяжении 64 ч, в конце чего значение pH оказывалось равным 4,3. Впоследствии к полученной суспензии, выдерживаемой при перемешивании, при использовании перистальтического насоса добавляли еще 90 г водного раствора при 15% гидроксида аммония (NH_4OH), приготовленного прежде как описано выше, на протяжении 25 мин при получении суспензии при значении pH 9,0. Суспензию оставляли при перемешивании на протяжении 24 ч, в конце чего значение pH измеряли еще раз, и оно оказывалось равным 8,8, и получали преципитат. Полученный преципитат отфильтровывали, промывали при использовании приблизительно 10 л воды, а впоследствии высушивали в печи при 120°C на протяжении 2 ч.

После повторения упомянутого приготовления для нескольких партий, подходящих для использования при получении достаточных количеств материала, полученные твердые вещества объединяли и размалывали в ступке: 1905 г порошка, полученного таким образом, впоследствии располагали в планетарном смесителе Egweka, имеющем двигатель модели AMD.

Порошок смешивали в сухом состоянии на протяжении 1 ч, а впоследствии в результате прикапывания добавляли в последовательности 250 г водного раствора при 25% гидроксида аммония (NH_4OH), приготовленного прежде в результате разбавления коммерческого водного раствора при 28-30% (от компании Aldrich, 28-30% NH_3 Basis ACS reagent; код продукта 221228; номер CAS 1336-21-6), на протяжении 50 мин и 250 мл деминерализованной воды подобным образом на протяжении 50 мин при получении пасты, которую экструдировали при использовании экструдера Hutt, на котором монтировали валики, имеющие отверстия в 2 мм. Гранулы, полученные от экструдирования, оставляли для высушивания на воздухе на протяжении двух дней.

Впоследствии образец гранул с массой 134 г высушивали в печи при 120°C на протяжении 2 ч, а впоследствии прокаливали на протяжении 6 ч при 600°C при получении катализатора на основе диоксида церия. После этого для каталитического испытания катализатор приготавливали в результате измельчения его и просеивания его при выборе фракции в диапазоне от 0,5 до 1 мм.

Катализатор С, полученный как описано выше, загружали в реактор и подвергали воздействию предварительных операций, как описано в примере 7. Испытания начинали при использовании 83,3%-ного раствора 1,3-BDO небиологического происхождения (Sigma-Aldrich B84784) в деминерализованной воде при температуре 370°C и расходе 36 г/ч.

По истечении приблизительно 125 ч операции в реактор для дегидратации подавали 4,072 кг 83,3%-ного раствора био-1,3-BDO в воде, полученного в результате подходящего разбавления фракции 4 из "партии 04-1", полученной как описано в примере 6 (сравнительный). В табл. 17 сообщается о каталитических результатах, полученных применительно к степени превращения (С%) и селективности (S%) при вычислении, как описано выше. Во время испытания эксплуатационные характеристики оставались постоянными и катализатор не демонстрировал проблем, связанных с потерей активности или потерей выхода.

Испытание продолжали при использовании исходного раствора 1,3-BDO небиологического происхождения. На данной стадии температуру реакции устанавливали равной 375°C, что дало в ответ легкую потерю степени превращения. Впоследствии во время того же самого испытания подавали 4,226 кг раствора, полученного в результате разбавления при использовании деминерализованной воды фазы III из "партии 04-2", полученной, как описано в примере 5 (изобретения), таким образом, чтобы получить 83,3%-ный раствор. Также и в данном случае в табл. 17 сообщается о каталитических результатах, полученных применительно к степени превращения (С%) и селективности (S%) при вычислении, как описано выше. Как и в предыдущем случае, эксплуатационные характеристики оставались постоянными и катализатор не демонстрировал проблем, связанных с потерей активности или потерей выхода.

Таблица 17

Результаты испытаний по дегидратации в отношении очищенного соединения био-1,3-BDO, полученного в примере 6 (сравнительный) (фракция 4 из "партии 04-1"), и примере 5 (изобретения) (фаза III из "партии 04-2")

	Катализатор	Температура (°C)	Степень превращения (%)	Селективность (%)	Выход (%)
Пример 6 (сравнительный) (фракция 4 из «партии 04-1»)	C	370°C	94	96	90
Пример 5 (изобретения) (фаза III из «партии 04-2»)	C	375°C	95	94	89

Между тем в табл. 18 сообщается об общем выходе по бутенолам, понимаемом как произведенный между выходами для последней стадии очистки и дегидратации.

Таблица 18

Общий выход по бутенолам

	Средний выход по бутенолам			
	Пример 2 (изобретения) (фаза III из «партии 03-2»)	Пример 5 (изобретения) (фаза III из «партии 04-2»)	Пример 4 (сравнительный) (фракция 6 из «партии 05»)	Пример 6 (сравнительный) (фракция 4 из «партии 04-1»)
	моль. %		моль. %	
Дистилляция (сравнительная)	-	-	84	88
Выпаривание (три стадии) (изобретения)	97	96	-	-
Дегидратация с образованием бутенолов	89	89	91	90
Средний общий выход	86	85	76	79

Как это можно видеть исходя из данных, о которых сообщалось в табл. 18, соответствующий настоящему изобретению способ производства био-бутенолов из ферментативного бульона представляет собой усовершенствование применительно к среднему общему выходу в сопоставлении с предшествующим уровнем техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона, включающий следующие далее стадии, на которых

(a) подвергают ферментативный бульон разделению, при этом стадия (a) включает следующие далее стадии:

(a_{1a}) микрофилтрация и (a₂) нанофилтрация; или

(a_{1b}) центрифугирование и (a₂) нанофилтрация;

(b) подвергают продукт-пермеат, полученный на стадии (a), обработке с использованием ионообменных смол;

(c) подвергают продукт, полученный на стадии (b), первому выпариванию;

(d) подвергают продукт, полученный на стадии (c), второму выпариванию;

(e) подвергают продукт, полученный на стадии (d), третьему выпариванию, получая очищенный био-1,3-бутандиол.

2. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по п.1, в котором упомянутую стадию (a_{1a}) микрофилтрации проводят

при использовании мембран, характеризующихся средним диаметром пор в диапазоне от 0,01 до 1,0 мкм, предпочтительно в диапазоне от 0,02 до 0,08 мкм; и/или

при трансмембранном давлении в диапазоне от 0,1 до 8 бар, предпочтительно в диапазоне от 1 до 5 бар, при этом упомянутое трансмембранное давление определяют как среднее давление между давлением, измеренным выше по ходу технологического потока от модуля для микрофилтрации, и давлением, измеренным ниже по ходу технологического потока от модуля для микрофилтрации; и/или

при температуре в диапазоне от 20 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 70°C; и/или

при использовании керамических мембран, которые являются погружными, или в конфигурации поперечного тока, или в конфигурации динамического поперечного тока, или при использовании плоских или полуволоконных полимерных мембран, которые являются погружными или в конфигурации поперечного тока.

3. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по п.1, в котором упомянутую стадию (a_{1b}) центрифугирования проводят

при температуре в диапазоне от 20 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 25 до 70°C, более предпочтительно при комнатной температуре (25°C); и/или

с расходом при подаче в центрифугу в диапазоне от 50 до 1000 л/ч, предпочтительно в диапазоне от 90 до 500 л/ч; и/или

при скорости вращения в диапазоне от 2000 до 50000 об/мин, предпочтительно в диапазоне от 3000 до 9000 об/мин.

4. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по п.1, в котором упомянутую стадию (a₂) нанофильтрации проводят

при использовании мембран для нанофильтрации, характеризующихся "номинальным отсечением по молекулярной массе" (MWCO) в диапазоне от 100 до 500 дальтонов, предпочтительно в диапазоне от 120 до 400 дальтонов; и/или

при использовании мембран для нанофильтрации, характеризующихся максимальной рабочей температурой в диапазоне от 15 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 80°C; и/или

при трансмембранном давлении в диапазоне от 10 до 50 бар, предпочтительно в диапазоне от 20 до 40 бар, при этом упомянутое трансмембранное давление определяют как среднее давление между давлением, измеренным выше по ходу технологического потока от модуля для нанофильтрации, и давлением, измеренным ниже по ходу технологического потока от модуля нанофильтрации.

5. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутая стадия (b) обработки с использованием ионообменных смол включает следующие две стадии:

(b₁) стадия анионного обмена;

(b₂) стадия катионного обмена.

6. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по п.5, в котором упомянутую стадию (b₁) проводят с использованием колонки, содержащей слабую анионную смолу.

7. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по п.5, в котором упомянутую стадию (b₂) проводят с использованием колонки, содержащей сильную катионную смолу.

8. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из пп.5-7, в котором упомянутые стадии (b₁) и (b₂) проводят при расходе [литры продукта, полученного на стадии (a), в ч], соответствующем от 2 до 4 ОС/ч, предпочтительно соответствующем от 2,5 до 3,5 ОС/ч (ОС="Объем слоя"=объем смолы при расчете на одну колонку).

9. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из пп.5-8, в котором продукт, полученный с упомянутых стадий (b₁) и (b₂), характеризуется остаточной удельной проводимостью в диапазоне от 0,1 до 100 мкСм/см, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 15 мкСм/см.

10. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из пп.5-9, в котором продукт, полученный на стадии (a), подают на стадию (b₁), а впоследствии на стадию (b₂), или подают на стадию (b₂), а впоследствии на стадию (b₁).

11. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутую стадию (c) первого выпаривания проводят

при температуре в диапазоне от 30 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 70°C; и/или

при давлении в диапазоне от 5 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 10 до 80 мбар.

12. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутую стадию (d) второго выпаривания проводят

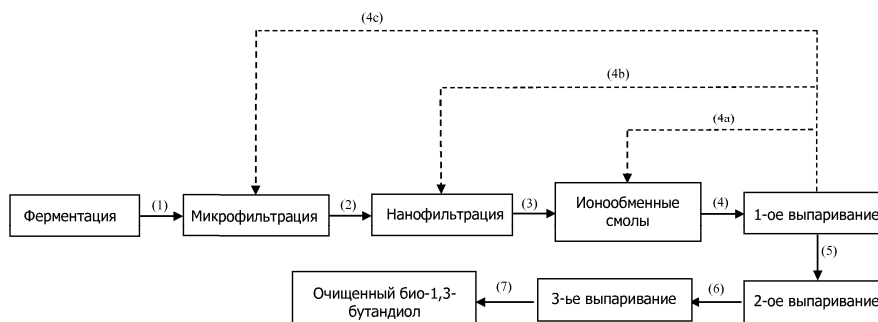
при температуре в диапазоне от 30 до 150°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 130°C; и/или

при давлении в диапазоне от 1 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 8 до 80 мбар.

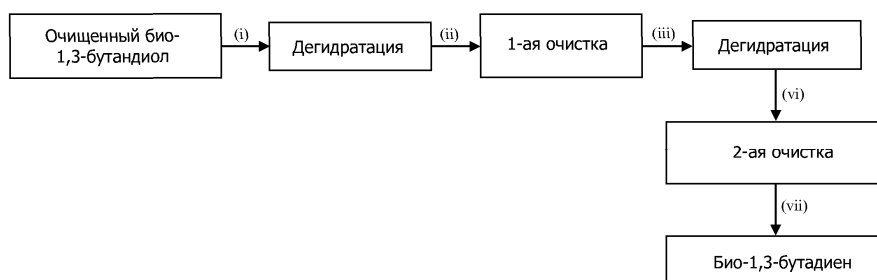
13. Способ очистки био-1,3-бутандиола из ферментативного бульона по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутую стадию (e) третьего выпаривания проводят

при температуре в диапазоне от 30 до 150°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 130°C; и/или

при давлении в диапазоне от 5 до 100 мбар, предпочтительно в диапазоне от 8 до 80 мбар.



Фиг. 1



Фиг. 2

