

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244772 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439653**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.04 WUP 10/2024**

(51) MKP:

C07C 29/76 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

C07C 31/24 (2006.01)

C12P 7/18 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

BEATA RUKOWICZ, Poznań, PL

IRENEUSZ MIESIĄC, Poznań, PL

KRZYSZTOF ALEJSKI, Kamionki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Sposób odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytolu

PL 244772 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytoli z wykorzystaniem metody elektrodejonizacji.

Erytrytol jest organicznym związkem chemicznym należącym do grupy polioli, zawierającym w swojej cząsteczce cztery grupy hydroksylowe. Jest naturalnym, niskokalorycznym słodzikiem stosowanym jako dodatek do żywności (E968), który nie podnosi poziomu glukozy we krwi. Jego produkcja opiera się głównie na biotechnologicznej konwersji surowców odnawialnych (np. glukozy i sacharozy) i odpadowych (np. glicerolu).

W procesie fermentacji wykorzystuje się różne szczepy drożdży i grzybów, w szczególności gatunek *Yarrowia lipolytica*, który charakteryzuje się wysoką wydajnością bioprodukcji erytrytoli. Proces fermentacji z wykorzystaniem tego szczepu opisano m.in. opisie patentowym CN103374534B (*Yarrowia lipolytica strain and method thereof for synthesizing erythritol*). Wysoka efektywność biokonwersji związana jest z osmofilnym charakterem tych drożdży i zastosowaniem odpowiedniego czynnika generującego stres osmotyczny. W przypadku biosyntezy erytrytoli wzrost ciśnienia osmotycznego uzyskuje się najczęściej poprzez dodatek chlorku sodu do medium fermentacyjnego. Przykładowo, dodatek chlorku sodu w zakresie 10–30 g/dm³ powoduje zarówno wzrost stężenia erytrytoli w brzeczce fermentacyjnej, jak również obniżenie ilości produktów ubocznych (innych polioli jak mannitol) (Park Y.C., Oh E.J., Jo J.H., Jin Y.S., Seo J.H., 2016. *Recent advances in biological production of sugar alcohols. Curr Opin Biotechnol*, 37 (105–113)).

Surowa brzeczka fermentacyjna jest roztworem, który wymaga zastosowania odpowiednich technik separacyjnych w celu otrzymania końcowego produktu. W przypadku erytrytoli ważnym etapem jest oddzielenie soli nieorganicznych (głównie sole sodowe), które dodane do pożywki nie są rozkładane lub przetwarzane przez mikroorganizmy. Zastosowanie efektywnej metody odsolenia jest niezbędne w celu uzyskania czystego produktu i ograniczenia frakcji odpadowych oraz kosztów procesu.

Szereg opisanych metod oczyszczania i separacji erytrytoli z roztworów fermentacyjnych bazuje na procesach wymiany jonowej.

W opisie patentowym US3756917 (*Fermentation process for the production of erythritol*) przedstawiono proces produkcji polioli w fermentacji tlenowej, wstępne oczyszczenie roztworu poprzez odwirowanie, a następnie dejonizację i zatężenie. W etapie głównego oczyszczania uwzględniono wymianę jonową z zastosowaniem kolejno: słabego anionitu, mocnego kationitu i słabego anionitu.

Proces produkcji erytrytoli z wykorzystaniem cukrów (m.in. glukozy) jako surowca oraz szczepu *Trichosporonoides oedocephalis* opisano w zgłoszeniu EP 0878540 A1 (*Variant with high erythritol productivity and process for producing erythritol*). Wysoką konwersję uzyskano przy zastosowaniu odpowiedniego stężenia soli nieorganicznych w roztworze. Otrzymany roztwór pofermentacyjny wymagał odbarwienia na węglu aktywnym oraz odsolenia metodą wymiany jonowej. Jako jonity zastosowano silnie kwaśną żywicę kationowymienną i silnie zasadową żywicę anionowymienną (Mitsubishi Chemical SK-1B i PA-408).

Oczyszczanie brzeczki fermentacyjnej erytrytoli oparte na wymianie jonowej opisano również w patencie US6916639B2 (*Erythritol-producing moniliella strains*). Jako jonity zastosowano kationit DIAION WA30 oraz anionit Amberlite IR120 NA. Otrzymane kryształy erytrytoli wymagały dodatkowego przemycia i rekrystalizacji z bezwodnego alkoholu w celu separacji pozostałych zanieczyszczeń.

W opisie patentowym US6030820 (*Process for producing high-purity erythritol crystal*) w procesie oczyszczania brzeczki fermentacyjnej erytrytoli wykorzystano metody filtracyjne na membranach ceramicznych oraz metody chromatograficzne. Na kolumnę chromatograficzną dozowano zatężony, wstępnie oczyszczony roztwór. Oczyszczanie prowadzono w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem kolumny wypełnionej sodową żywicą polisulfonową usieciowaną diwinylobenzenem. Wadą metody chromatograficznej jest konieczność rozcieńczania produktu stosowanym eluentem (w tym przypadku wodą), a w konsekwencji konieczność jego ponownego zatężania.

Wśród innych metod oczyszczania, opisanych w zgłoszeniach patentowych uwzględniono ekstrakcję z etanolem (US 2986495A, *Process for the simultaneous production of d-arabitol, erythritol and glycerol*) oraz bezpośrednią krystalizację z roztworu (US6440712 B2, *Process for producing and recovering erythritol from culture medium containing the same*).

Opisane metody oczyszczania erytrytoli w dużym stopniu opierają się na zastosowaniu wymiany jonowej w celu separacji związków jonowych z brzeczki fermentacyjnej. Ze względu na duże zasolenie roztworów fermentacyjnych rzędu 30 g/L NaCl (0,52 mol/L) stosowane jonity wymagają częstej regene-

racji generując duże ilości roztworów odpadowych. Z tego względu w pierwszym etapie można zastosować niejonowy mienne techniki odsalania wstępnego metodą ekсклюzji jonów (efektywność powyżej 80%), a w końcowym etapie wymianę jonową. Proces odsalania wiąże się jednak w tej metodzie z dużym rozcieńczeniem erytrytoli i jego stratą w zasolonych frakcjach.

Znaną techniką odsalania roztworów wodnych jest elektrodializa prowadzona w komorach koncentratu i diluatu oddzielonych naprzemiennie membranami kationowymi i anionowymi. Ze względu na obniżenie oporności elektrolitycznej dąży się do zmniejszenia odległości między membranami poniżej 1 mm. Nawet przy dużej szybkości liniowej przepływu ok. 0,5 m/s następuje blokowanie membran cząstkami koloidów i wytrąconych osadów. Powoduje to konieczność okresowej zmiany polaryzacji prądu zasilania i kierunku strumieni hydraulicznych. W efekcie nie udaje się uzyskać całkowitego odsolenia ze względu na spadek przewodnictwa diluatu. Końcowe odsolenie wymaga zastosowania wymiany jonowej na złożu mieszanym kationit-anionit.

Znanym połączeniem metody elektrodializy i wymiany jonowej jest elektrodejonizacja. Układ membran jonowymiennych jest bez zmian, ale przekładki międzymembranowe zastąpione są ziarnami jonitów, najczęściej w formie złoża mieszanego. Odległości między membranami mogą być większe rzędu 10–12 mm, wzrost oporu elektrycznego kompensowany jest przez przewodnictwo ściśle upakowanych ziaren jonitu. Elektrodejonizacja łączy zalety wymiany jonowej i elektrodializy. Obecność jonitu buforuje strumień diluatu, pozwala na zmniejszenie szybkości przepływu w komorach i zapewnia przepływ prądu nawet przy całkowitym odsoleniu diluatu. Kationit obecny w formie H^+ zapobiega blokowaniu membran przez osady wodorotlenków, np. Mg^{2+} .

Elektrodejonizacja znajduje obecnie głównie zastosowanie do produkcji wody zdemineralizowanej o wysokiej czystości. Proces prowadzi się z wykorzystaniem energii elektrycznej oraz odpowiednio dobranych membran i żywic jonowymiennych. W rezultacie moduł elektrodejonizacji łączy ze sobą technikę elektrodializy z procesem wymiany jonowej.

Technika elektrodejonizacji opisywana jest i wykorzystywana w szerokim zakresie w procesach oczyszczania wody. Przykładowo w patentach KR10219207B1 (*The method of manufacturing pure water*) oraz JP6135813B2 (*Pure water production apparatus*) przedstawiono otrzymywanie czystej wody w procesie gdzie moduł elektrodejonizacji jest ostatnim etapem oczyszczania. W tym obszarze zastosowań istotnym ograniczeniem są wymagania dotyczące wody zasilającej o zawartości jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} poniżej 2 ppm.

Publikacja CN213085715U (*Ultrapure water device for preparing polyaluminum chloride*) dotyczy produkcji ultraczystej wody do przygotowywania polichlorku glinu z wykorzystaniem mechanizmu elektrodejonizacji. Natomiast w opisie patentowym CN103708585A (*Technology and device for removing heavy metal ions in electroplating wastewater*) zastosowano technologię ciągłej elektrodejonizacji w procesie usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków galwanicznych uzyskując wysoki stopień separacji.

W opisie patentowym CN 112778149A (*Method for extracting and separation beta-alanine from fermentation liquor*) przedstawiono wykorzystanie elektrodejonizacji w procesie ekstrakcji i oczyszczenia beta-alaniny z bulionu fermentacyjnego. W wieloetapowym procesie separacji wykorzystano filtrację jako etap wstępny, a następnie elektrodejonizację w celu oddzielenia soli nieorganicznych. Końcowy produkt otrzymany został w wyniku zateżenia i krystalizacji z wydajnością ok. 70%. Zbliżony proces odsalania technologią elektrodejonizacji przedstawiono w opisie CN112694413A (*Method for extracting L-homoserine from fermentation liquor*) w odniesieniu do oczyszczania organicznego związku z grupy aminokwasów niebiałkowych – homoseryny. Przed procesem elektrodejonizacji uwzględniono etap wstępnego oczyszczenia i odbarwienia, natomiast jako etap końcowy zaproponowano proces zateżenia i filtracji. W przypadku obu opisów uwzględnione procesy dotyczą roztworów o wysokim stopniu rozcieńczenia i bardzo niskim stężeniu produktów głównych.

W opisie patentowym EP 2198947 A1 (*Purification of alcohols*) przedstawiono metodę oczyszczania alkoholi, w tym głównie gliceryny z wykorzystaniem elektrodializy jako główny etap oraz elektrodejonizacji jako końcowe oczyszczenie roztworu. W procesie elektrodializy porównano membrany ceramiczne z membranami polimerowymi. Jako roztwory pomocnicze stosowano 0,1 M siarczan potasu i 0,1 M kwas siarkowy (VI). W przypadku modułu elektrodejonizacji z membranami polimerowymi obserwowano blokowanie membran w kontakcie z gliceryną.

Sposób oczyszczania gliceryny opisano również w patencie US8648219B2 (*Method for purifying glycerin and products obtained therefrom*). Surową glicerynę otrzymywaną jako produkt uboczny w pro-

dukcji biodiesla poddawano ekstrakcji rozpuszczalnikowej, a jako końcowy etap wskazano wykorzystanie elektrodializy lub elektrodejonizacji do separacji jonów soli. Po zateżeniu uzyskano produkt o czystości około 99,7%.

Wykorzystanie elektrodejonizacji w celu oczyszczenia polioli z nieorganicznych zanieczyszczeń pochodzących od katalizatora przedstawiono w patencie US5254227 (*Process for removing catalyst impurities from polyols*). Jednostopniowy proces usuwania jonowych zanieczyszczeń pochodzących z reakcji katalitycznej w roztworach niewodnych pozwolił na obniżenie zawartości jonów potasu i sodu z poziomu odpowiednio: 690 i 25,7 ppm do 1,65 i 0,42 ppm.

W patencie US8580096B2 (*Bioprocess utilizing carbon dioxide and electrodeionization*) wykorzystano bioreaktor sprzężony z elektrodejonizacją w celu zwiększenia wydajności biokonwersji glukozy do kwasu bursztynowego. Przedstawione rozwiązanie dotyczy brzeczek fermentacyjnych kwasu bursztynowego otrzymywanego w formie kwasowej, który w konwencjonalnych układach uzyskiwany jest w formie soli. Końcowe stężenie produktu głównego w brzeczce wynosiło 17 g/L.

Praca autorstwa Kresnowati i in. (Kresnowati M.T.A.P, Regina D., Bella C., Wardani A.K., Wenten I.G. „*Combined ultrafiltration and electrodeionization techniques for microbial xylitol purification*”) opisuje połączenie techniki ultrafiltracji i elektrodejonizacji w celu oczyszczenia ksylitolu produkowanego na drodze biokonwersji. Układ membranowy zastosowano do roztworów o bardzo dużym stopniu rozcieńczenia. Zawartość ksylitolu w modelowych roztworach wyniosła 6 g/dm³. Uzyskano separację zanieczyszczeń jonowych, natomiast proces wiązał się z częściową stratą produktu głównego.

W publikacji autorstwa Widiasa I.N. i Wenten I.G. „*Combination of reverse osmosis and electrodeionization for simultaneous sugar recovery and salts removal from sugar wastewater*” połączono dwie metody membranowe: odwróconą osmozę oraz elektrodejonizację w celu separacji soli z odpadowego roztworu cukru oraz jego zateżenia. W module elektrodejonizacji wykorzystane zostały dwa rodzaje żywic jonowymiennych: silnie kwasowa Purolite C-100E oraz silnie zasadowa A-400. Jonity te zostały również zastosowane w module elektrodejonizacji jako jednostopniowy proces separacji nieorganicznych zanieczyszczeń jonowych z odpadowych roztworów uzyskiwanych w rafinacji cukru (Khoiruddin, Widiasa I.N., Wenten I.G., „*Removal of inorganic contaminants in sugar refining proces using electrodeionization*”).

Nieoczekiwanie okazało się, że proces elektrodejonizacji można wykorzystać do oddzielania z brzeczki fermentacyjnej erytrytolu zarówno soli nieorganicznych jak i soli kwasów karboksylowych.

Istotą wynalazku jest sposób odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytolu, w którym to w pierwszej kolejności brzeczke fermentacyjną erytrytolu poddaje się neutralizacji do pH w zakresie 7–8 i odfiltrowaniu powstającego zmętnienia. Następnie prowadzi się proces separacji soli nieorganicznych oraz organicznych, w tym głównie chlorku sodu, metodą elektrodejonizacji przy zastosowanie złoża jonitowego mieszanego w przestrzeniach między membranami o grubości warstwy 3–30 mm, najkorzystniej 4–6 mm. Proces separacji soli nieorganicznych oraz organicznych prowadzi się do momentu uzyskania odsolenie roztworu do przewodnictwa poniżej 0,5 mS/cm.

Wyjątkowo korzystnie proces elektrodejonizacji przeprowadza się w temperaturze od 20 do 60°C.

Optymalnymi parametrami procesu jest kiedy stężenie erytrytolu poddawanego odsoleniu w zneutralizowanej i odfiltrowanej brzeczce mieści się w zakresie 30–200 g/dm³, a stężenie soli nieorganicznych w zneutralizowanej i odfiltrowanej brzeczce mieści się w zakresie 10–80 g/dm³.

Korzystnym jest także, kiedy jako membrany stosuje się kationowymiennie i anionowymiennie membrany polimerowe.

Wariantowo przewiduje się także zastosowanie mieszanego złoża jonowymiennego, które poddaje się cyklicznej regeneracji bez przepływu prądu, stosując kolejno roztwory 2% kwas siarkowy i 2% wodorotlenek sodu.

W procesie elektrodejonizacji zarówno jony soli nieorganicznych jak i organiczne ulegają efektywnie migracji przez membrany jonowymiennie i oddzieleniu od roztworu erytrytolu. Jednocześnie roztwór ulega częściowo odbarwieniu poprzez sorpcję śladowych zanieczyszczeń barwnych na jonitach modułu EDI, które okresowo należy zregenerować przez przemycie roztworami kwasu i zasady. Efektem ubocznym elektrodejonizacji erytrytolu jest częściowe zateżenie roztworu ze względu na elektroosmotyczny transport wody.

W procesie wykorzystuje się moduł złożony z membran kationo- i anionowymiennych oraz mieszanego złoża jonitowego wypełniającego przestrzenie między membranami. Odsolenie wodnego roztworu erytrytolu zachodzi z dużą wydajnością i niskimi stratami produktu.

Metoda według wynalazku wykazuje istotne zalety w stosunku do znanych metod odsalania opartych na wymianie jonowej, chromatografii preparatywnej lub tradycyjnej elektrodializie. Elektrodejonizacja łączy zalety wymiany jonowej i elektrodializy. Złoże jonitowe zastosowane w przestrzeni między membranami umożliwia prawie całkowite odsolenie roztworu oraz zmniejszenie foulingu membran jonowymiennych.

Istotną zaletą wynalazku i przewagą elektrodejonizacji jest brak konieczności okresowej zmiany biegunowości zasilania elektrycznego i strumieni hydraulicznych, którą w klasycznej elektrodializie stosuje się w celu ograniczenia foulingu.

Sposób odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytoli metodą elektrodejonizacji według wynalazku przedstawiają następujące przykłady wsparte wykresami prezentującymi odsalanie modelowego roztworu erytrytoli – fig. 1 (dla przykładu 1) oraz spadek przewodnictwa roztworu erytrytoli i wzrost przewodnictwa roztworu odbierającego w czasie odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytoli – fig. 2 (dla przykładu 2).

Brzeczka erytrytoli otrzymywana przez fermentację glicerolu zawiera 30–35 g/L NaCl, 1–5 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$, MgCl_2 , MnSO_4 z pożywki oraz 1–5 g/L kwasów organicznych jak cytrynowy, mlekowy, masłowy. W pierwszej kolejności brzeczkę fermentacyjną erytrytoli poddaje się neutralizacji do pH w zakresie 7–8 i odfiltrowaniu powstającego zmętnienia. Tak przygotowany roztwór poddaje się procesowi separacji soli nieorganicznych oraz organicznych metodą elektrodejonizacji.

Przykład 1

Odsolenie roztworu erytrytoli przeprowadzono w module do elektrodejonizacji wody (EDI) zawierającym 5 membran kationowymiennych i 4 membrany anionowymiennie o powierzchni przekroju 110 cm^2 oraz komory wypełnione jonowymiennym złożem mieszanym. Proces prowadzono przy gęstości prądu na poziomie 400 A/m^2 i napięciu 25–30 V. Jako zasilanie zastosowano modelowy roztwór wodny (0,5 L po uprzednim napełnieniu układu) zawierający 150 g/L erytrytoli i 30 g/L chlorku sodu, roztwór odbierający stanowiła woda dejonizowana w ilości 0,5 L.

Pod wpływem przepływu prądu kationy i aniony przemieszczają się w kierunku odpowiednich elektrod. W wyniku rozszczepienia wody (H^+ i OH^-) następuje częściowa regeneracja złoża jonitowego. Proces elektrodejonizacji kontrolowano poprzez ciągły pomiar przewodnictwa w trybie online. Proces odsalania prowadzono do całkowitego odsolenia, gdy przewodnictwo strumienia odbieranego produktu spadło poniżej $0,5 \text{ mS/cm}$. Na fig. 1 rysunku przedstawiono zmianę przewodnictwa dla strumienia zasilającego wraz z czasem procesu.

W wyniku procesu uzyskano odsolony roztwór erytrytoli, który poddano analizie ilościowej. W celu odzysku polioliu zatrzymanego w module, układ EDI przepłukano wodą dejonizowaną uzyskując produkt w ilości 73 g oraz roztwór odbierający wzbogacony w chlorek sodu i zawierający jeszcze 2 g erytrytoli (co stanowi 3% strat produktu).

W toku prowadzenia procesu przewiduje się, że mieszane złożo jonowymiennie, może być poddawane cyklicznej regeneracji bez przepływu prądu, stosując kolejno roztwory 2% kwas siarkowy i 2% wodorotlenek sodu.

Przykład 2 (porównawczy)

Proces elektrodejonizacji prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w przykładzie 1, napięcie zasilania nie przekraczało 30 V, z natężeniem prądu na poziomie 4,5 A. W tym przypadku jako permeat zastosowano rzeczywisty roztwór pofermentacyjny po odwirowaniu, zawierający 194 g/L erytrytoli i 49 g/L chlorku sodu, pH surowej brzeczki wynosiło 3,5.

Roztwór zobojętniono do pH 7,0 przy użyciu 20% roztworu wodorotlenku sodu oraz odfiltrowano. Uzyskany klarowny roztwór barwy jasnożółtej ($A_{410 \text{ nm}} = 0,15$), który wykorzystano do badań. W pierwszym etapie moduł nasycono brzeczką, której przewodnictwo wynosiło 71 mS/cm , a następnie przeprowadzono odsalanie. Proces odsalania prowadzono do całkowitego odsolenia, gdy przewodnictwo roztworu spadło do $0,4 \text{ mS/cm}$. Fig. 2 przedstawia zmianę przewodnictwa dla strumienia zasilającego oraz koncentratu wraz z czasem procesu. Otrzymany po procesie roztwór erytrytoli charakteryzował się słabszą barwą ($A_{410 \text{ nm}} = 0,05$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odsalania brzeczki fermentacyjnej erytrytoli, **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności brzeczkę fermentacyjną erytrytoli poddaje się neutralizacji do pH w zakresie 7–8 i odfiltrowaniu powstającego zmętnienia, a następnie prowadzi się proces separacji soli nieorganicznych oraz

organicznych, w tym głównie chlorku sodu, metodą elektrodejonizacji przy zastosowaniu złoża jonitowego mieszane w przestrzeniach między membranami o grubości warstwy 3–30 mm, najkorzystniej 4–6 mm, przy czym proces separacji soli nieorganicznych oraz organicznych prowadzi się do momentu uzyskania odsolenie roztworu do przewodnictwa poniżej 0,5 mS/cm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces elektrodejonizacji przeprowadza się w temperaturze od 20 do 60°C.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że stężenie erytrytolu poddawanego odsoleńniu w zneutralizowanej i odfiltrowanej brzeczce mieści się w zakresie 30–200 g/dm³.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, **znamienny tym**, że stężenie soli nieorganicznych w zneutralizowanej i odfiltrowanej brzeczce mieści się w zakresie 10–80 g/dm³.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, 3 lub 4, **znamienny tym**, że jako membrany stosuje się kationowymienne i anionowymienne membrany polimerowe.
6. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, 4 lub 5, **znamienny tym**, że jako złożo stosuje się mieszane złożo jonowymienne, które poddaje się cyklicznej regeneracji bez przepływu prądu, stosując kolejno roztwory 2% kwas siarkowy i 2% wodorotlenek sodu.

Rysunki

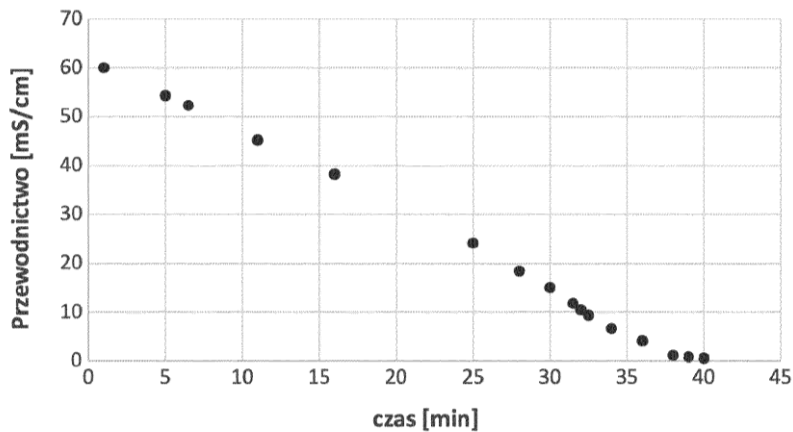


fig. 1

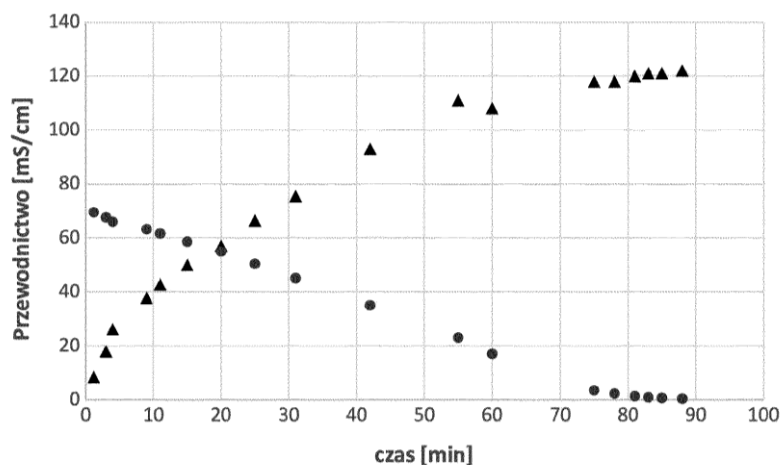


fig. 2