

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6118338号
(P6118338)

(45) 発行日 平成29年4月19日 (2017. 4. 19)

(24) 登録日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	51/48	(2006. 01)	C O 7 C	51/48
C O 7 C	59/01	(2006. 01)	C O 7 C	59/01
C O 7 C	59/06	(2006. 01)	C O 7 C	59/06
C O 7 C	59/08	(2006. 01)	C O 7 C	59/08
C O 7 C	55/10	(2006. 01)	C O 7 C	55/10

請求項の数 21 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-548085 (P2014-548085)
(86) (22) 出願日	平成24年12月21日 (2012. 12. 21)
(65) 公表番号	特表2015-500866 (P2015-500866A)
(43) 公表日	平成27年1月8日 (2015. 1. 8)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/076741
(87) 国際公開番号	W02013/093047
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)
審査請求日	平成26年10月29日 (2014. 10. 29)
(31) 優先権主張番号	11195691.8
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011. 12. 23)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	61/579, 730
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011. 12. 23)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	504421730 ピュラック バイオケム ビー. ブイ. オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリ ンケム, アルケルセディーク 4 6
(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(74) 代理人	100118599 弁理士 村上 博司
(72) 発明者	デ ハーン, アンドレ, バニエール オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリ ンケム, アルケルセディーク 4 6
(72) 発明者	ヴァン クリーケン, ジャン オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリ ンケム, アルケルセディーク 4 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸を水性溶液から分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボン酸を回収する方法であって、

a) カルボン酸と、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて少なくとも 5 重量 % の溶解した塩化マグネシウムとを含む水性混合物を順抽出工程に付す工程、ここで該カルボン酸が、該水性混合物から、C 5 + ケトンの群から選ばれる有機溶媒を含む第一有機液体中へと抽出され、それにより、カルボン酸有機溶液及び塩化マグネシウム含有水性廃液を得る、

b) 該カルボン酸有機溶液を逆抽出工程に付す工程、ここで該カルボン酸が、該カルボン酸有機溶液から水性液体中へと抽出され、それにより、カルボン酸水性溶液及び第二有機液体を得る、そして

c) 該順抽出から得られた該塩化マグネシウム含有水性廃液を、少なくとも 3 0 0 の温度での熱分解工程に付し、それにより、該塩化マグネシウムを酸化マグネシウム及び H C l に分解する工程、
を含み、

前記カルボン酸が、少なくとも 2 であるが 6 より多くない炭素原子を有するモノ - 、ジ - 、又はトリ - カルボン酸 (すなわち C 2 ~ C 6 カルボン酸) である、前記方法。

【請求項 2】

工程 a) に供給される、カルボン酸と少なくとも 5 重量 % の溶解した塩化マグネシウムとを含む該水性混合物が下記工程

10

20

炭素源を発酵工程に付してカルボン酸を形成する工程、ここで該発酵工程は、発酵プロセス中で微生物によって炭素源を発酵してカルボン酸を形成する工程、及び酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれるマグネシウム塩基の添加によって該カルボン酸の少なくとも一部を中和し、それによってカルボン酸マグネシウムを得る工程を含む、そして

該カルボン酸マグネシウムを酸性化工程に付す工程、ここで該カルボン酸マグネシウムが、水性環境中でHClと接触させられて、カルボン酸及び塩化マグネシウムを含む水性混合物を形成する、から得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

該熱分解工程c)において形成された酸化マグネシウムの少なくとも一部が、MgOの形で又は水酸化マグネシウムへの転化後に、発酵工程に再循環される、請求項2に記載の方法。

10

【請求項4】

該熱分解工程c)からの該HClの少なくとも一部が、酸性化工程に再循環される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

該順抽出工程に付される該水性混合物が、該水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量に基づき、少なくとも15重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

該順抽出工程に付される該水性混合物が、該水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量に基づき、少なくとも20重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む、請求項5に記載の方法。

20

【請求項7】

該順抽出工程に付される該水性混合物が、該水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量に基づき、少なくとも25重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

該有機溶媒が、C5～C8ケトンである、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

該有機溶媒が、メチルイソブチルケトンである、請求項8に記載の方法。

30

【請求項10】

該有機液体が、少なくとも90重量%の前記有機溶媒を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

該カルボン酸が、ヒドロキシル基を有さない、2～6の炭素原子を有するモノカルボン酸から選ばれる、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

該カルボン酸が、少なくとも一つのヒドロキシル基を有する、2～6の炭素原子を有するモノカルボン酸から選ばれる、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項13】

該カルボン酸が、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、酪酸、2-、3-、及び4-ヒドロキシ酪酸、吉草酸、クエン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、アクリル酸、レブリン酸、マレイン酸、2,5-フランジカルボン酸、マンデル酸、リンゴ酸、グリコール酸、及び酒石酸から成る群から選ばれる、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

該カルボン酸が、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-、3-、及び4-ヒドロキシ酪酸、及びクエン酸から成る群から選ばれる、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

50

【請求項 15】

該抽出工程 a) において使用される有機溶媒が、抽出剤を含まない、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

該抽出工程 a) において使用される有機溶媒が、アミン抽出剤を含まない、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

該有機液体が、アミン、エーテル、及びアルコールを本質的に含まず、これは、これらの化合物が、もし存在するとしても、該有機液体の重量に基づいて計算して、2 重量%未満の量でそれぞれ存在することを意味する、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 18】

該順抽出工程に付される該水性混合物が 2 以下の pH を有する、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

該酸性化工程から得られたカルボン酸と塩化マグネシウムとを含む該水性混合物が、抽出の前に、該水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量に基づき少なくとも 5 重量%の溶解した塩の濃度に該水性混合物を濃縮することを含む濃縮工程に付される、請求項 2 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

該熱分解工程 c) からの該 HCl の少なくとも一部が、水に溶解されて HCl 含有溶液とされた後に、該酸性化工程に再循環される、請求項 2 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 21】

該熱分解工程 c) において形成された該酸化マグネシウムが、水酸化マグネシウムに転化され、該発酵工程にマグネシウム塩基として添加される、請求項 2 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、統合プロセスによってカルボン酸を製造する方法に向けられる。

30

【背景技術】**【0002】**

カルボン酸は、炭素源、例えば炭水化物またはグリセロールの微生物による発酵によって製造され得る。そのような発酵法では、炭水化物源が典型的には、微生物によって発酵されてカルボン酸を形成する。炭水化物源が発酵されるところの液体は、発酵ブロスまたは発酵培地と呼ばれる。

【0003】

発酵中のカルボン酸の形成は、発酵ブロスの pH の低下を生じるであろう。そのような pH の低下は、微生物の代謝プロセスを損ない得るので、pH を中和するために、中和剤、すなわち塩基を発酵培地に添加することが通常のプロセスである。その結果、発酵培地中に製造されるカルボン酸は典型的には、カルボン酸塩の形で存在する。酸性環境に対してある程度耐性である微生物が存在し、その結果、発酵が低い pH (例えば 3 の pH) で行われ得るが、このようなプロセスですら、カルボン酸の少なくとも一部がカルボン酸塩として得られる。

40

【0004】

発酵後に発酵ブロスからカルボン酸を回収するために、下流の処理が必要である。そのような処理では、発酵ブロス中のカルボン酸塩がカルボン酸に転化される必要がある。また、カルボン酸 (またはまだ転化されていないならばカルボン酸塩) は、発酵ブロスから分離される必要がある。発酵ブロスは、多くの化合物、例えばかなりの量のバイオマス (例えば微生物) および塩 (中和剤に由来する) を含むので、カルボン酸の回収および分離は

50

かなり複雑であり得、典型的には多数の処理工程を必要とし、そして廃棄物質、特に塩廃棄物をもたらし得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

国際公開第00/17378号パンフレットは、乳酸を調製する方法を記載し、これは、これらの欠点に対して取り組むことを提案する。この文献の該方法において、乳酸が、発酵の間のpHが例えば水酸化マグネシウムによって調節されて乳酸マグネシウムを形成する発酵によって製造される。該乳酸マグネシウムが、水性媒体中でHClと反応されて、乳酸及び溶解した塩化マグネシウムを含む反応混合物を形成する。該酸は、有機液体を用いた順抽出によって該塩溶液から回収され、次いで、水を用いた該有機酸溶液の逆抽出が行われて、生成物である乳酸溶液を形成する。抽出溶媒は、アミン、アルコール、及びエーテルから、好ましくはイソアミルアルコール、ジイソプロピルエーテル、及びアラミン336から選ばれる。残りの塩化マグネシウム溶液は、熱分解工程に付されてよく、そこで該塩化マグネシウムが、酸化マグネシウム粉末及び塩化水素酸に転化される。該酸化マグネシウム粉末は、水酸化マグネシウムに転化されて、これは該発酵工程へと再循環される。該塩化水素酸は、該酸性化工程へと再循環される。この文献の方法は、紙上では非常に魅力的であり、というのもそれは、該マグネシウム及び該塩素を再循環することを可能にし、すなわち廃棄物塩の形成を防ぐからである。しかしながら、国際公開第00/17378号パンフレットに記載された該方法は、そのままでは、商業的な運転に、多くの理由の故に適さない。かなりの量の抽出溶媒が、熱加水分解工程に供給される塩溶液中に行き着くことが明らかとなった。これは不利である。というのも、溶媒損失はそれ自体望ましくないだけでなく、塩素も含みうる大気中の有機成分の灰化が望ましくない副産物の形成のリスクも有するからである。

【0006】

さらに、国際公開第00/17378号パンフレットにおいて形成される生成物である酸水性溶液が望ましくない汚染物を含むことが明らかとなっており、さらに、これを除去することは困難である。

【0007】

それ故に、上記の不利な点を有さない、国際公開第00/17378号パンフレットに記載された方法の改良されたバージョンについてのニーズがある。本発明はそのような方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、カルボン酸を製造する方法に向けられ、該方法は、

a) カルボン酸と、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムとを含む水性混合物を順抽出工程に付す工程、ここで該カルボン酸が、該水性混合物から、C5+ケトンの群から選ばれる有機溶媒を含む第一有機液体中へと抽出され、それにより、カルボン酸有機溶液及び塩化マグネシウム含有水性廃液を得る、

b) 該カルボン酸有機溶液を逆抽出工程に付す工程、ここで該カルボン酸が、該カルボン酸有機溶液から水性液体中へと抽出され、それにより、カルボン酸水性溶液及び第二有機液体を得る、そして

c) 該順抽出から得られた該塩化マグネシウム含有水性廃液を、少なくとも300の温度での熱分解工程に付し、それにより、該塩化マグネシウムを酸化マグネシウム及びHClに分解する工程、

を含み、

前記カルボン酸が、少なくとも2であるが6より多くない炭素原子を有するモノ - 、ジ - 、又はトリ - カルボン酸（すなわちC2~C6カルボン酸）である。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の最重要点は、該抽出工程における特定の溶媒の選択にある。C 5 + ケトンの使用が、国際公開第 0 0 / 1 7 3 7 8 号パンフレットに記載された溶媒を用いて製造された溶液よりも、より少ない不純物を含み且つより容易に精製されうる最終産物カルボン酸水性溶液の形成を結果することが分かった。さらに、熱分解プロセスに供給される液体もまた、より少ない有機化合物を含み、そして、そこに存在する該化合物はより有害でない。いずれもが、大規模な装置を要求することなく H S E - 許容可能な条件下で行なわれうる熱分解プロセスに貢献する。

【 0 0 1 0 】

理論にとらわれることを望まないで、国際公開第 0 0 / 1 7 3 7 8 号パンフレットに記載された溶媒は、以下の不利な点を有すると考えられる。それらの塩基的な性質に起因して、該エーテル及び該アミンのいずれもが、該塩溶液についての比較的高い親和性を有し、該熱分解工程に供給されるべき該塩溶液中のこれらの溶媒の比較的高い濃度に貢献し、該工程においてそれらが、不完全な分解によって望ましくない副産物の形成を引き起こしうる。溶媒としてのアミンについて、N O x 化合物の形成の追加的リスクがあり、これは追加の装置を必要とする。エーテルについて、それらの熱分解工程への供給は、爆発のリスクを伴う。さらに、同じ理由、それらの塩基的な性質、により、エーテル及びアミンは、比較的多量で、産物である水性酸溶液に行き着くであろう。アミンは特に、そこから除去することが困難である。さらに、これらの化合物はまた、アミン又はエーテルと H C l との酸 - 塩基相互作用によって、該産物中の増加したクロライド濃度をもたらす。クロライド化合物は除去することが困難であるだけでなく、それらの存在はまた、それらの腐食性の性質の故に、処理装置についての重い要件を課す。

【 0 0 1 1 】

国際公開第 0 0 / 1 7 3 7 8 号パンフレットに言及されたアルコールは、副産物の形成をもたらす。というのも、それらは酸と反応するからである。該副産物は、最終産物中に行き着き、ここからそれらを除去することは困難である。短鎖アルコールは、水における高い溶解度を有し、それらが、該熱分解工程のための該供給物中に及び該産物中に行き着くことを結果する。長鎖アルコールは、該産物中に行き着くことはよりなさそうであるが、もしそうなるならば、それらを除去することは困難である。

【 0 0 1 2 】

特定の溶媒群、すなわち該 C 5 + ケトン、の選択によって、これらの問題が起こらないことが分かった。本発明の特定の実施態様についてのさらなる利点が、以下で説明されるであろう。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 0 0 / 1 7 3 7 8 号パンフレット

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の好ましい実施態様を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、カルボン酸の製造に適している。一つの実施態様において、該カルボン酸は、少なくとも 2 であるが、6 より多くない炭素原子を含む、モノー、ジー又はトリーカルボン酸（すなわち C 2 ~ 6 カルボン酸）である。一つの実施態様において、該カルボン酸は、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、酪酸、2 - 、3 - 、及び 4 - ヒドロキシ酪酸、吉草酸、クエン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、アクリル酸、レブリン酸、マレイン酸、2 , 5 - フランジカルボン酸、マンデル酸、グリコール酸、リンゴ酸及び酒石酸からなる群から選ばれる。好ましくは、該カルボン酸は、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、2 - 、3 - 、及び 4 - ヒドロキ

シ酪酸、及びクエン酸からなる群から選ばれる。

【 0 0 1 6 】

一つの実施態様において、該カルボン酸は、2～6の炭素原子を有するモノ-カルボン酸から選ばれる。一つの実施態様において、2～6の炭素原子を有する該モノカルボン酸は、ヒドロキシ基を有さない。この群内において、適当な酸の例は、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、及び吉草酸である。

【 0 0 1 7 】

他の実施態様において、該モノカルボン酸は、少なくとも一つのヒドロキシ基を含む。この群内において、一つの実施態様において、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-、3-、及び4-ヒドロキシ酪酸の群から酸を選ぶことが好ましい。他の実施態様において、この群内において、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、及び2-、3-、及び4-ヒドロキシ酪酸の群から酸を選ぶことが好ましい。さらなる実施態様において、該酸は、乳酸であることが好ましい。

10

【 0 0 1 8 】

他の実施態様において、該カルボン酸は、ポリカルボン酸、より特には、少なくとも2であるが6より多くない炭素原子を含むジ-又はトリ-カルボン酸（すなわちC2～6カルボン酸）である。一つの実施態様において、該ポリカルボン酸は、コハク酸、クエン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、マレイン酸、2,5-フランジカルボン酸、マンデル酸、リンゴ酸及び酒石酸からなる群から選ばれる。好ましくは、該ポリカルボン酸は、コハク酸、クエン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、及び2,5-フランジカルボン酸からなる群から選ばれる。該ポリカルボン酸は特には、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、及び2,5-フランジカルボン酸から選ばれうる。

20

【 0 0 1 9 】

本発明に従う方法において、カルボン酸及び塩化マグネシウムを含む混合物が、順抽出工程及び逆抽出工程の組み合わせに付される。本発明に従う方法において、これらの工程は、

カルボン酸及び、水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量に基づき少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む水性混合物を、順抽出工程に付すこと、これにおいて、該カルボン酸は、該水性混合物から、有機溶媒を含む第一有機液体中へと抽出され、それによってカルボン酸有機溶液及び塩化マグネシウムを含む水性廃液が得られる

30

該カルボン酸有機溶液を逆抽出工程に付すこと、これにおいて、該カルボン酸が、該カルボン酸有機溶液から水性液体中へと抽出され、それによってカルボン酸水性溶液及び第二有機液体を得る、
によって、行われる。

【 0 0 2 0 】

理論に縛られることを望まないが、下記効果の1以上が、本発明に従う方法における抽出プロセスにおいて生じうると考えられる。

【 0 0 2 1 】

それは、該水性混合物中の塩化マグネシウムの存在が、該水性混合物から該第一有機液体への該カルボン酸の抽出を高めることでありうる。

40

【 0 0 2 2 】

第二に、それは、該溶解した塩化マグネシウムが、水中の該有機溶媒の溶解度を低下させることでありうる。特に、溶解した塩化マグネシウムのより高い濃度では、より少ない溶媒が該水性混合物中に溶解し得る。この効果は、より高い温度、特に20～100の温度範囲でより強力であり得る。したがって、順抽出および/または逆抽出が好ましくは、少なくとも25の温度で、好ましくは少なくとも30、より好ましくは少なくとも40の温度で行われる。水中の有機液体のより低い溶解度は、順抽出および逆抽出の両方において、より高い純度を有する流れおよびより少ない溶媒損失を結果し、すなわち、よ

50

り効率的なプロセスをもたらし得るであろう。これに対して、アルコール中の水の溶解度および水中のアルコールの溶解度は、温度を 25 ~ 100 の範囲に高めると、増加する。

【0023】

第三に、抽出中の有機溶媒における水の溶解度はまた、溶解した塩化マグネシウムの存在により低下し得る。

【0024】

第四に、溶解した塩化マグネシウムは、エマルジョンの形成を抑制し、それによって、水性液体と有機液体との間の相分離を高め得ることが分かった。これは、水性混合物が微量のバイオマスを含むときに特に有利である。発酵プロセスに由来するバイオマスは典型的には、界面活性剤として作用し得る化合物を含む。その結果、バイオマスを含む水性混合物が有機溶媒と接触されると、典型的には、エマルジョンが形成されるであろう。そのようなエマルジョンの形成は望ましくない。なぜならば、それは、抽出プロセスおよび相分離を妨害し得るからである。

【0025】

上記水性混合物は、少なくとも 5 重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む。本発明に従う方法における抽出工程の効率を高める為に、より多くの量の溶解した塩化マグネシウムが、該水性混合物中に存在することが好ましい。それ故に、該水性混合物中に溶解した該塩化マグネシウムの濃度は好ましくは、できる限り高い。該水性混合物は好ましくは、該水性混合物中の水及び溶解した物質の合計重量（すなわち任意の固体物質を除く該水性混合物の総重量）に基づき、少なくとも 10 重量%、より好ましくは少なくとも 15 重量%の該塩化マグネシウムを含む。さらにより好ましくは、該水性混合物は、少なくとも 20 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 25 重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む。該水性混合物の合計重量に基づき、少なくとも 30 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 35 重量%の溶解した塩化マグネシウムを使用することが可能であり得る。最大値は一般に、塩化マグネシウムの溶解度によって決定され、これは約 45 重量%である。

【0026】

好ましくは、該水性混合物が、できるだけ高い、すなわち塩化マグネシウムの溶解度に近い、すなわち順抽出が行われる温度で測定される、水性混合物に溶解され得る塩化マグネシウムの最大重量に近い、溶解した塩化マグネシウム濃度を有する。溶解していない塩化マグネシウムが該水性混合物に存在し得るが、これは望ましくない。したがって、該水性混合物中の塩濃度は好ましくは、該水性混合物における塩化マグネシウムの溶解度より高くなく、その結果、析出を防ぐ。したがって、一つの実施態様において、該水性混合物は、該水性混合物における塩化マグネシウムの溶解度の 10 重量%以内、好ましくは 5 重量%以内の溶解した塩化マグネシウム濃度を有する。本明細書内で使用されるときに、溶解した塩化マグネシウムは、水中で溶解した状態にある塩化マグネシウム、すなわち、溶媒和イオン形にある塩化マグネシウムをいう。

【0027】

これに関して、発酵プロセスが一般に、（中和剤などの無機塩が添加される前に）0.1 重量%のオーダーでの塩化マグネシウム濃度を有することが注目される。そのようなプロセスが発酵後に濃厚化される場合であっても、塩化マグネシウム濃度は、5 重量%未満であろう。抽出されるべき混合物中に存在する塩化マグネシウムは、それ故に、発酵プロセスのものの中に存在しないであろう；それは一般に、酸性化工程の間の HCl の添加に、及び、任意的には、追加の塩化マグネシウムの添加及び/又は濃厚化工程に由来する。

【0028】

本明細書で使用される用語「抽出」は、液-液抽出を意味し、これは溶媒抽出としても知られる。溶媒抽出は、2 の異なる液体におけるある化合物の溶解度の違いに基づく抽出法である。すなわち、本発明の場合には、水（水性混合物および水性液体に存在する）におけるカルボン酸の溶解度対有機溶媒（有機液体中に存在する）におけるカルボン酸の溶解度に基づく。順抽出は、抽出されるべき化合物が該水性混合物から該有機液体中へと抽出

10

20

30

40

50

されるプロセスである。逆抽出は、抽出されるべき化合物が該有機液体から水性液体中へと抽出されるプロセスである。

【 0 0 2 9 】

本明細書で使用される用語「溶解度」は、ある化合物が、ある一定温度で、ある一定量の水性混合物中に溶解され得る最大重量を意味する。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法において使用される順抽出および逆抽出は、種々の温度での水および有機溶媒におけるカルボン酸の溶解度の違いに基づく。ある化合物の 1 の溶媒における、別の溶媒に対する溶解度は、分配比 (DR) によって表わされ得る。この比は、化合物が、平衡な 2 相系において、水性相 (例えば水性混合物) および有機相 (例えば有機液体) にわたってどのように分配されるかの目安を与える。分配比は、2 相が互いに平衡であるとして、水に溶解されたカルボン酸の濃度 ($[\text{カルボン酸}]_{\text{水}}$) に対する有機相に溶解されたカルボン酸濃度 ($[\text{カルボン酸}]_{\text{有機}}$) の比として定義され得る。

$$DR = [\text{カルボン酸}]_{\text{有機}} / [\text{カルボン酸}]_{\text{水}} \quad (1)$$

【 0 0 3 1 】

式 (1) から、分配比が高いほど、より多くのカルボン酸が有機相に溶解すると結論付けられ得る。

【 0 0 3 2 】

分配比は、多くの変数、例えば温度ならびに有機相および水相の特定の組成に依存する。例えば、水性混合物中の溶解した塩化マグネシウムの濃度および使用された溶媒の種類は、分配比に影響するであろう。順抽出の際、該カルボン酸は好ましくは、水中よりも有機溶媒中により溶解すべきである。その結果、順抽出での分配比はできるだけ高くあるべきである。特に、順抽出の際の高い分配比は望ましい。なぜならば、廃液になおも存在するカルボン酸が、この廃液が再生され得ずおよび / または上記方法に再び戻って再利用され得ず、または他の目的に使用されずそして廃棄されるべきであるとき、カルボン酸の合計収率の低下を直接もたらすからである。順抽出中の分配比が高い場合には、比較的少ないカルボン酸が失われるであろう。なぜならば、カルボン酸の多くが該有機液体中に溶解されているからである。

【 0 0 3 3 】

順抽出における DR は D_{FE} としても示され、これは、少なくとも 0.1、より特に少なくとも 0.4、さらにより特に少なくとも 0.8 であるのが好ましい。

【 0 0 3 4 】

逆抽出の際には上記の反対が当てはまる。該カルボン酸は好ましくは、有機液体においてよりも水性相においてより溶解すべきである。逆抽出における DR は D_{BE} としても示され、これは、高々 0.5、より特に高々 0.3、さらにより特に高々 0.1 であるのが好ましい。

【 0 0 3 5 】

順抽出のための分配比が逆抽出のための分配比よりも高いならば、これは、逆抽出後に得られるカルボン酸水性溶液が、順抽出における出発物質として使用される水性混合物よりも高いカルボン酸濃度を有するところの濃縮効果に寄与するであろう。濃縮効果を達成する為に、 D_{FE} と D_{BE} との間の比が、少なくとも 1.1、より特に少なくとも 2 であるのが好ましい。 D_{FE} と D_{BE} との間の比は一般に、10 以下である。

【 0 0 3 6 】

本発明の方法は、カルボン酸および溶解した塩化マグネシウムを含む水性混合物を用意する工程を含む。該水性混合物は、該有機液体で抽出されるべき混合物である。

【 0 0 3 7 】

該水性混合物は好ましくは水性溶液である。なぜならば、固形物が存在しないとき、抽出がより容易に行われ得るからである。そのような溶液は、水性供給溶液と言われうる。に

もかわらず、該水性混合物における固形物の存在は、使用される装置に依存して、ある程度まで可能であり、これは当業者に明らかであろう。すなわち、水性混合物はまた、懸濁物であり得る。そのような懸濁物に存在し得る固形物の例は、固体形態のカルボン酸、溶解していない塩化マグネシウムおよび不溶性不純物である。

【0038】

該水性混合物中に存在するカルボン酸含有割合は好ましくはできる限り高い。該酸の溶解度によって、該水性混合物は例えば、該水性混合物の総重量に基づき、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも15重量%のカルボン酸を含みうる。該水性混合物中に存在する水は、カルボン酸により飽和されていてよい。該水性混合物は、固体形態でカルボン酸を含んでよいが、好ましくは固形分はできる限り低く、というのも、固形物は、より困難な抽出及び相分離を作り得るからである。固形物を取り扱うことができる市販入手可能な抽出装置の種類を決定することは当業者の範囲内である。従って、該水性混合物中の該カルボン酸含有割合はより高くてもよいが、好ましくは該水性混合物中の該カルボン酸の溶解度と等しく又はそれよりも低い。好ましくは、該水性混合物中に存在する該カルボン酸の99重量%超が溶解した形にある。

10

【0039】

1実施態様では、水性混合物が2以下のpH、典型的には1より低いpH、例えば0~1のpHを有する。該カルボン酸が酸性の形態で上記混合物中に存在することを確実にして抽出を可能にするために、上記pHが比較的低いのが好ましい。

【0040】

20

該水性混合物は不純物、特に発酵プロセス由来の不純物をさらに含み得る。そのような不純物は、上記水性混合物に可溶性または不溶性であり得る。溶解した不純物の例は、糖、タンパク質および塩である。不溶性バイオマス（例えば微生物）および不溶性塩は、不溶性不純物の例である。これらの不純物は全て、典型的には、発酵プロセスに存在し得る。

【0041】

いくつかの実施態様において、該カルボン酸が、塩化マグネシウムの水における溶解度よりも高い溶解度を有することが好ましく、これにおいて該溶解度は、20の水100gに溶解されうる化合物の最大重量と定義される。すなわち、塩化マグネシウム又はカルボン酸の沈殿の発生無く、溶解した塩化マグネシウムの量よりも多い量のカルボン酸を該水性混合物中に溶解することが可能である。例えば、 $MgCl_2$ が該溶解した塩化マグネシウムとして使用される場合、該カルボン酸は好ましくは、20で、60g/100g水より多く、好ましくは80g/100g水より多い、さらにより好ましくは100g/100g水より多い、水における溶解度を有する。

30

【0042】

本発明に従う方法では、上記水性混合物が、それをC5+ケトンの群から選択される有機溶媒を含む有機液体と接触させることによる抽出工程に付され、それによってカルボン酸有機溶液および、塩化マグネシウムを含む水性廃液を得る。この順抽出では、該カルボン酸が、水性混合物中に存在する不純物から、それを第一有機液体に溶解することにより分離される。不純物は水性混合物中に残るであろう。

【0043】

40

好ましくは、有機液体が、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%、より好ましくは少なくとも99重量%の有機溶媒を含む。1実施態様では、有機液体が有機溶媒である。典型的には、少量の水が第一有機液体に存在し得、特に該液体が（部分的に）、抽出後に再循環工程から再循環された有機溶媒を含む場合にはそうである。有機溶媒は、C5+ケトンの群から選択される。C5+は、少なくとも5の炭素原子を有するケトンを表す。

【0044】

特定の溶媒化合物が、特に最終生成物の純度又は精製能力に関して及び該熱分解工程に供給される廃液の組成に関して、本発明に従う方法において良い特性を示すことが分かった。いくつかの実施態様において、この溶媒の使用が、最終生成物中の酸の濃度が出発混

50

合物中の酸の濃度より高いところの濃縮効果が発生することに関連付けられる。適切な有機溶媒の選択は、順抽出の間の高い分配比を確立することに寄与しうる。その場合において、比較的少量カルボン酸だけが、該水性廃液中に失われるであろう。

【0045】

本発明において、C5～C8ケトンを使用することが好ましい。混合物もまた使用されうる。C9+ケトンの使用は、より好ましくなく、というのも、これらの化合物は、最終生成物においてより多くの汚染物を結果しうるからである。メチルイソブチルケトン(MIBK)の使用が特に魅力的であることが分かった。

【0046】

本発明の方法における抽出工程は、抽出剤、例えばアミンの使用を必要としない。実際、有機溶媒における抽出剤の使用は一般に望ましくない。抽出剤は、抽出されるべき化合物(本発明の場合にはカルボン酸)と錯体を形成する化合物である。しかし、該形成(順抽出中)および該錯体の破壊は、比較的多量のエネルギーを必要とし、その結果、順抽出と逆抽出との間の温度差が必要以上に大きいことが必要であろう。したがって、有機液体は好ましくは、抽出剤を含まずまたは実質的に含まず、特にアミン抽出剤を含まないまたは実質的に含まない。すなわち、本発明の方法におけるカルボン酸は好ましくは、中酸性形態で抽出され、塩または錯体の形態ではない。

10

【0047】

該有機液体は好ましくは、アミン、エーテルおよびアルコールを本質的に含まない。これは、これらの化合物が、存在するとしても、有機液体の重量に基づいて計算して、各々2重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満の量で存在することを意味する。

20

【0048】

順抽出において使用される水性混合物に対する有機液体の比は、下記を考慮して決定される。一方において、有機液体の量が比較的高いならば、有機液体中へと抽出される水性混合物中の酸の割合(%)として表わされる抽出効率が高いであろう。他方、多量の有機液体が使用される必要がある。逆に、有機液体の量が比較的低いならば、より少ない有機液体が要求されるが、抽出効率が低下するであろう。

【0049】

上記で定義された分配比(DR)は、これに関するガイダンスを与え得る。

30

【0050】

1実施態様では、順抽出で使用される有機液体の量が水性混合物の量の $0.5/DR \sim 1.5/DR$ 倍の範囲にあり得る。

【0051】

順抽出のための水性混合物の量の $0.5/DR \sim 0.8/DR$ 倍の範囲の有機液体の量の使用は使用される溶媒の量を減少する為に望ましく、及び、最終生成物中における酸の濃度の増加に役立つであろう。しかしながら、抽出工程の収率が、この場合には、99%未満でありうる。

【0052】

順抽出のための水性混合物の量の $1.3/DR \sim 1.5/DR$ 倍の範囲の有機液体の量の使用は、99%より上の抽出収率を生じ得るが、最終生成物中の該酸の濃度の減少をもたらす。順抽出のための水性混合物の量の $0.8/DR \sim 1.3/DR$ 倍、特に $1.0/DR \sim 1.2/DR$ 倍の範囲の有機液体の量の使用が最も望ましい。なぜならば、この範囲において、該生成物中の酸の最適な濃度及び99%超の抽出収率の両方が得られうるからである。本明細書で使用されるときに、抽出収率は、順抽出の際に有機液体中へと抽出されるカルボン酸の重量%を意味する。

40

【0053】

順抽出は典型的には、水性混合物を第一有機液体と接触させることにより行われ、それによってカルボン酸有機溶液および、該塩化マグネシウムを含む水性廃液を得る。好ましくは、上記抽出が向流抽出である。すなわち、水性混合物および有機液体が互に向流を使

50

用して接触される。そのような構成において、カルボン酸の有機液体への非常に効率的な抽出が、特に収率に関して、得られ得る。

【 0 0 5 4 】

上記抽出は好ましくは、抽出カラムにおいて行われる。使用される有機溶媒が水よりも低い密度を有する場合（例えばM I B Kの場合）には、有機溶媒が好ましくはカラムの底部に供給され、一方、水性混合物がカラムの頂部で供給される。

【 0 0 5 5 】

その結果、2つの相が形成する。有機溶媒を含む上部相と水性混合物を含む下部相である。上記2の相の界面では、水性混合物中に存在する任意のバイオマスおよび/または他の固形物が蓄積するであろう。上述したように、バイオマスは、水性混合物中の塩の存在故に、乳化を引き起こさない。カラムの底部での有機溶媒の供給によって、有機溶媒は水性混合物を通過して上方に移動し、それによって、カルボン酸を抽出し、そしてカルボン酸有機溶液を形成するであろう。カラムの底部では、水性廃液が、典型的には水性塩溶液（この溶液が塩化マグネシウムを含む）の形態で、得られ得る。

10

【 0 0 5 6 】

順抽出は、20～100の温度、好ましくは30～80の温度、例えば40～60の温度で行われ得る。順抽出のための望ましい温度に達するために、水性混合物および/または有機液体が、順抽出の前に加熱され得る。上述したように、20～100の範囲内でより高い温度は、水中での有機溶媒の溶解度の低下に関して有利である。さらに、分配比が、上昇する温度とともに増加し得、および/または、該生成物中のカルボン酸の高められた濃度をもたらす。酸性水性混合物のありうる腐食条件の観点から、60より上の温度は不利であり得る。しかし、腐食は、例えば、プラスチックまたはガラスで裏打ちされた抽出装置を使用することにより回避され得る。

20

【 0 0 5 7 】

順抽出において形成される水性廃液は、塩化マグネシウムを含む。水性廃液は典型的には、水性塩溶液（この溶液が塩化マグネシウムを含む）の形態で得られる。この溶液は比較的純粋である。なぜならば、不溶性不純物は典型的には、抽出の際の水/有機界面に残るからである。

【 0 0 5 8 】

上記系からの酸の損失を防ぐために、廃液におけるポリカルボン酸の濃度ができるだけ低いのが好ましい。1実施態様では、廃液におけるポリカルボン酸濃度が1重量%より下、特に0.5重量%より下、より特に0.1重量%より下である。本発明に従う方法を使用する抽出が、これらの非常に低い酸の損失を得ることを可能にすることが分かった。

30

【 0 0 5 9 】

上記系からの溶媒の損失を防ぐために、およびさらなる処理における問題を防ぐために、特に熱分解工程が使用される場合には、廃液における溶媒の濃度ができるだけ低いのが好ましい。1実施態様では、廃液における溶媒濃度が、1重量%より下、特に0.5重量%より下、より特に0.2重量%より下、好ましくは0.1重量%より下である。本発明に従う方法を使用する抽出が、これらの非常に低い溶媒の損失を得ることを可能にすることが分かった。

40

【 0 0 6 0 】

上記系に存在する酸の少なくとも80%、特に少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%、さらにより好ましくは少なくとも99%が、順抽出後の有機相にあることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

上記系に存在する塩化マグネシウムの少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%、特に少なくとも99%が、順抽出後の水性廃液に存在することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

カルボン酸有機溶液は、次いで、逆抽出工程に付される。任意的に、順抽出で得られたカ

50

ルボン酸有機溶液が、中間の洗浄工程に付されて、カルボン酸有機溶液に存在する任意の不純物を除去する。そのような不純物は典型的には、水性混合物から移動し、例えば塩化物イオンまたは金属イオンである。そのような洗浄工程では、カルボン酸有機溶液が、洗浄液体と接触される。そのような工程は、不純物、例えば最終生成物、すなわちカルボン酸水性溶液における塩化物イオンおよび/または金属イオンの量を減少し得る。これらのイオンの除去は、腐食問題をさらに防ぎ得る。洗浄液体は典型的には、水性液体である。

【 0 0 6 3 】

1 実施態様では、逆抽出において生成物として形成されるカルボン酸水性溶液の一部が、洗浄液体として使用される。この実施態様では、生成物である全カルボン酸水性溶液の少量、例えば 0.5 ~ 5 重量%、特に 0.5 ~ 2 重量% が洗浄のために使用され得る。洗浄液体は、次いで、水性混合物へ再循環され得、順抽出に再び付されるであろう。洗浄中は、有機液体から酸を多く除去しすぎないように注意すべきである。なぜならば、これは、最終生成物におけるカルボン酸の濃度に悪影響を及ぼすであろうからである。適する洗浄条件を決定することは当業者の範囲内である。

【 0 0 6 4 】

順抽出において形成されたカルボン酸有機溶液は、任意的に洗浄された後、水性液体へと逆抽出され、それによって、水性カルボン酸溶液および第二の有機液体を得る。この工程は、本明細書では、第二抽出または逆抽出と言う場合がある。逆抽出は、カルボン酸水性溶液を結果し、これは、最初の水性混合物よりも高い純度および、特に、より低い塩濃度を有する。さらに、本発明のいくつかの実施態様において、上述したように、本発明の生成物であるカルボン酸水性溶液は、該水性混合物よりも高い濃度のカルボン酸を有する。

【 0 0 6 5 】

逆抽出で使用される有機酸溶液に対する水性液体の比は、下記を考慮して決定される。一方において、水性液体の量が比較的高いならば、水性液体へと抽出される有機酸溶液中の酸の割合(%)として表わされる抽出効率が高いであろう。他方、多量の水性液体が使用される必要があり、そして最終生成物中のカルボン酸の濃度が減少するであろう。逆に、水性液体の量が比較的低いならば、最終生成物中のカルボン酸の濃度が改善されるであろうが、抽出効率が低下するであろう。

【 0 0 6 6 】

逆抽出において使用される有機酸溶液に対する水性液体の比についての適切な値は、上記で定義された分配比(DR)から得られ得る。1 実施態様では、逆抽出で使用される水性液体の量がカルボン酸有機溶液の量の $0.5 \times DR \sim 1.5 \times DR$ 倍である。

【 0 0 6 7 】

逆抽出のためのカルボン酸有機溶液の量の $0.5 \times DR \sim 0.8 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用は、最終生成物中のカルボン酸の高濃度を得る為に望ましくあり得る。しかし、逆抽出工程の収率は、この場合には、99% 収率より低くあり得る。逆抽出のためのカルボン酸有機溶液の量の $1.3 \times DR \sim 1.5 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用は、99% より高い逆抽出収率を結果し得るが、典型的には、最終生成物中のカルボン酸濃度の減少をもたらす。カルボン酸有機溶液の量の $0.8 \times DR \sim 1.3 \times DR$ 倍、特に $1.0 \times DR \sim 1.2 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用が最も望ましい。なぜならば、この範囲において、該生成物中の酸の最適な濃度及び99% より高い抽出収率の両方が得られ得るからである。本明細書で使用されるときに、逆抽出収率は、逆抽出の際に水性液体へと抽出されるカルボン酸の重量%を意味する。

【 0 0 6 8 】

逆抽出は典型的には、カルボン酸有機溶液を水性液体と接触させることにより行われ、それによってカルボン酸水性溶液および第二有機液体を得る。該カルボン酸水性溶液は、生成物溶液である。所望ならば、上記第二有機液体の全部または一部が、任意的に精製工程に付された後、順抽出へ第一有機液体として再循環され得る。好ましくは、上記抽出が向流抽出である。そのような構成では、カルボン酸の水性液体への非常に効率的な抽出が、

特に収率に関して、得られ得る。

【0069】

上記抽出は好ましくは、抽出カラムにおいて行われる。使用される有機溶媒が水よりも低い密度を有する場合には、水性液体が好ましくはカラムの頂部で供給され、一方、カルボン酸有機溶液がカラムの底部で供給される。その結果、2つの相が形成する。有機溶媒を含む上部相と水性液体を含む下部相である。水性液体をカラムの頂部で供給することにより、水性液体はカルボン酸有機溶液を通して下方に通過し、それによってカルボン酸を抽出しそしてカルボン酸水性溶液を形成する。カルボン酸水性溶液は次いで、カラムの底部で回収され得る。

【0070】

順抽出の後にカルボン酸有機溶液から有機溶媒を蒸発させ、それによってカルボン酸を直接得ることが考えられたことが注目される。しかし、本発明に従う逆抽出を使用すると、より良好な結果が得られた。逆抽出は、より少ない不純物およびよりエネルギー効率的な方法を結果した。

【0071】

逆抽出は、20～100、好ましくは80以下、より好ましくは60以下の温度で行われ得る。逆抽出は好ましくは、冷却に伴うエネルギーコスト故に、0より上の温度、好ましくは少なくとも10の温度で行われる。順抽出での温度に等しいかそれに近い温度が逆抽出のために特に好ましい。これは、エネルギーを節約し得る。なぜならば、抽出プロセスでの異なる流れの間に、より少ない加熱および/または冷却を必要とするからである。したがって、1実施態様では、逆抽出が、順抽出が行われる温度の10以内、例えば5以内の温度で行われる。順抽出および逆抽出における同様の温度の使用は、本明細書において、等温条件とも言う。順抽出および逆抽出は、ほぼ同じ温度で、例えば5未満の順抽出と逆抽出との温度差を使用して行われ得る。

【0072】

1実施態様では、有機液体中への抽出（順抽出）が、水性液体中への抽出（逆抽出）よりも低い温度で行われる。そのような抽出法は、標準温度変化抽出（regular temperature swing extraction）としても知られる。逆抽出中の温度は、この場合には、順抽出での温度よりも5～45、例えば10～20高い。

【0073】

別の実施態様では、有機液体中への抽出（順抽出）が、水性液体中への抽出（逆抽出）よりも高い温度で行われる。そのような抽出法は、逆温度変化抽出（reverse temperature swing extraction）として示され得る。逆温度変化抽出では、逆抽出工程が、順抽出が行われる温度よりも10～50または20～30低い温度で行われ得る。逆温度変化モードで抽出を行うことは、生成物中の酸の増加された濃度をもたらすことが分かった。

【0074】

本発明に従う方法における1実施態様では、カルボン酸有機溶液が、熱交換器を使用して、第二有機液体と熱接触される。これは、順抽出および逆抽出が異なる温度で行われるときに有利である。

【0075】

本発明のいくつかの実施態様において、本発明に従って行われる逆抽出後に得られるカルボン酸水性溶液は、順抽出へ供給された水性混合物よりも高いカルボン酸濃度を有することが分かった。この効果が起こるかどうかが、及び、もし起こるならばどの程度かは、とりわけ、該酸の性質、順抽出で使用される有機液体と水性混合物との比、逆抽出のために使用される水性液体と有機カルボン酸溶液との比、該2つの抽出工程が行われる温度、使用される有機液体の種類、および水性混合物中に存在する溶解した塩化マグネシウムの量に依存する。

【0076】

さらに、高い抽出収率が得られるようにプロセス条件を選択することが好ましい。これに

10

20

30

40

50

関して、順抽出で使用される有機液体の重量が、水性混合物の重量の $1.0 / DR \sim 1.2 / DR$ 倍であり、逆抽出で使用される水性液体の重量が、カルボン酸有機溶液の重量の $1.0 \times DR \sim 1.2 \times DR$ 倍であるのが好ましい。さらにより好ましくは、順抽出で使用される有機液体の重量が、水性混合物の重量の $1.1 / DR \sim 1.2 / DR$ 倍であり、逆抽出で使用される水性液体の重量が、カルボン酸有機溶液の重量の $1.1 \times DR \sim 1.2 \times DR$ 倍である。これらの重量比は、 $50 \sim 60$ の順抽出温度及び、該水性混合物中に存在する水と溶解した物質との合計重量に基づき少なくとも 10 重量%の溶解した塩化マグネシウム濃度とさらに組み合わせられたときに、特に良好な濃縮効果を結果する。この場合には、使用される有機液体が好ましくはケトンであり、より好ましくは MIBK である。この場合には、逆抽出が好ましくは $20 \sim 60$ で、より好ましくは $50 \sim 60$ で行われる。該水性混合物中に存在する水と溶解した物質との合計量に基づき、少なくとも 10 重量%の代わりに、少なくとも 15 重量%の塩化マグネシウム濃度を用いた場合に、さらに良好な濃縮効果が得られる。

10

【0077】

すなわち、下記のパラメータの組合せが、特に良好な濃縮効果を結果し得、同時に良好な抽出収率を結果し得る：

該水性混合物中に存在する水と溶解した物質との合計量に基づき、少なくとも 10 重量%の塩化マグネシウム濃度

$30 \sim 60$ 、特に $50 \sim 60$ の順抽出温度、

$20 \sim 60$ の逆抽出温度、

20

水性混合物の重量の $1.1 / DR \sim 1.2 / DR$ 倍である、順抽出で使用される有機液体の重量、

カルボン酸有機溶液の重量の $1.1 \times DR \sim 1.2 \times DR$ 倍である、逆抽出で使用される水性液体の重量、

有機液体が、ケトン、好ましくは MIBK である。

【0078】

上記組み合わせは、該水性混合物中に存在する水及び溶解した物質の合計量に基づき少なくとも 15 重量%の塩化マグネシウム濃度を用いた場合に、さらによりよく機能する。

【0079】

本発明の方法の合計収率は、順抽出における抽出収率および逆抽出における抽出収率の両方に依存する。

30

【0080】

順抽出の収率は、順抽出を向流で行うことにより増加され得る（上記も参照）。そのような向流抽出は、 1 以上の容器（例えばミキサまたは沈降機（settler））において行われ得る。上記抽出工程の収率は、容器の大きさおよび/または数を増加させることにより増加され得る。 1 より多くの容器を使用するとき、容器は互いに直列に連結される。この場合には、第二またはさらなる容器が、先行する容器での抽出後に得られる水性液体をさらに抽出する。しかし、好ましくは、順抽出が、所望の高い収率（典型的には 99% より上）を得るために十分大きい 1 の容器（例えば抽出カラム）において行われる。例えば、 $10 \sim 20$ m の高さを有する大きい抽出カラムが当技術分野で知られている。当業者は、 99% 以上の収率を得るために、容器の大きさおよび/または数を調整することができるであろう。

40

【0081】

逆抽出の収率は、順抽出に関して上述したのと同じやり方で増加され得る。 1 より多くの容器が使用される場合には、第二またはさらなる容器が、先行する容器での抽出後に得られる有機液体をさらに抽出する。

【0082】

所望の場合には、本発明の方法はさらに、生成物であるカルボン酸水性溶液を水の蒸発により濃縮する工程をさらに含み得る。この工程で蒸発された水は、それを逆抽出での水性液体として再使用することによりリサイクルされ得る。生成物であるカルボン酸水性溶液

50

は、抽出工程からの少量の（存在するならば、例えば、カルボン酸水性溶液の合計量に基づいて 0.1 ~ 3 重量% のオーダーの）有機溶媒および残渣を含み得る。蒸発工程が行われる場合には、有機溶媒も典型的には上記濃縮工程で蒸発され、それはしばしば、水のストリップング効果により高められる。

【0083】

上述したように、逆抽出において得られた第二有機液体は、それを順抽出における第一有機液体として再使用することによりリサイクルされ得る。

【0084】

本発明に従う方法において、塩化マグネシウムを含む順抽出において得られた水性廃液を、少なくとも 300 の温度での熱分解工程に付し、それによって酸化マグネシウムおよび HCl を形成する。

10

【0085】

本発明の好ましい実施態様において、酸化マグネシウム及び/又は HCl は、少なくとも部分的に、カルボン酸製造プロセスにおける他の工程においてリサイクルされる。より特には、該酸化マグネシウムは、好ましくは、少なくとも部分的に、発酵工程に、MgO の形で又は、例えば該酸化マグネシウムを水と接触させて水酸化マグネシウムスラリーを得ることによる、水酸化マグネシウムへの転化後に、再循環される。

【0086】

該熱分解工程からの HCl は好ましくは、少なくとも部分的に酸性化工程に再循環される。一つの実施態様において、HCl は、熱分解の間に又は後に、水に溶解され、それにより HCl 溶液を得る。他の実施態様において、該熱分解工程から得られた HCl は、気体の形で酸性化工程に供給される。

20

【0087】

本発明の好ましい実施態様において、カルボン酸と少なくとも 5 重量% の溶解した塩化マグネシウムとを含む水性混合物は、下記の工程から得られる：

炭素源を発酵工程に付して、カルボン酸を形成する工程、該発酵工程は、発酵プロセス中で微生物によって炭素源を発酵してカルボン酸を形成する工程、及び酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれるマグネシウム塩基を添加することによって該カルボン酸の少なくとも一部を中和し、それによってマグネシウムカルボキシレートを得る工程を含む、

30

該マグネシウムカルボキシレートを酸性化工程に付す工程、これにおいて、該マグネシウムカルボキシレートが、水性環境で HCl と接触させられて、カルボン酸と塩化マグネシウムとを含む水性混合物を形成する。

【0088】

第一の工程において、炭素源が、発酵工程に付されてカルボン酸を形成し、該発酵工程が、発酵プロセス中で微生物によって炭素源を発酵してカルボン酸を形成する工程、及び酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれるマグネシウム塩基を添加することによって該カルボン酸の少なくとも一部を中和し、それによってマグネシウムカルボキシレートを得る工程を含む。

【0089】

40

カルボン酸の製造の為の発酵プロセスは、当技術分野で知られており、及び、ここでさらなる説明を必要としない。当業者の一般常識を用いて、適切な発酵方法を、製造されるべき所望の酸、炭素源及び利用可能な微生物に応じて選択することは、当業者の範囲内である。

【0090】

該発酵プロセスの産物が、発酵プロセスであり、これは、マグネシウムカルボキシレート、バイオマス、及び、任意的に追加の成分、例えば糖、タンパク質及び塩のような不純物、を含む水性液体である。

【0091】

所望の場合には、該発酵プロセスが、さらなる処理の前に、バイオマス除去工程、例えば

50

過工程に付されうる。これは一般的に、産物品質を改善する為に好ましい。製造されるカルボン酸によって、他の中間工程は、バイオマス除去の前、あと又は同時に、該発酵プロセスから固形の反応産物、例えばマグネシウムカルボキシレートなど、の分離、及び、任意的に、該マグネシウムカルボキシレートを洗浄工程に付すこと、でありうる。

【0092】

製造されるカルボン酸によって、他の中間工程は、該発酵プロセスを濃縮工程に付して、酸性化の前に該組成物中のマグネシウムカルボキシレートの濃度を高めることでありうる。この工程は、バイオマス除去の前、後、又は同時に行われうる。

【0093】

当業者に明らかであるとおり、他の中間工程、例えば精製工程など、は所望のときに行われよい。

【0094】

本発明に従う方法における次の工程は、該マグネシウムカルボキシレートを酸性化工程、酸性にする工程としても示される、に付すことであり、これにおいて、該マグネシウムカルボキシレートが、水性環境でHClと接触させられて、カルボン酸と塩化マグネシウムを含む水性混合物を形成する。

【0095】

この工程が行われうる種々のやり方がある。該酸性にする工程は、典型的には、該カルボキシレート塩を、酸性HCl溶液と接触させることにより行われる。しかしながら、いくつかの実施態様において、該カルボキシレート塩を、気体のHClと接触させることも可能でありうる。

【0096】

該カルボキシレート塩は、固形及び/又は溶解した形にありうる。一つの実施態様において、該カルボキシレート塩は、固形で提供される。この場合、該酸性にする工程は、該カルボキシレート塩を、酸性溶液と接触させることにより行われる。固形のカルボキシレート塩から該水性混合物を調製することの利点は、このようにして非常に高いカルボン酸濃度、例えば少なくとも15重量%、特に少なくとも25%、最大で例えば50重量%又は例えば40重量%の濃度、が得られることである。

【0097】

該カルボキシレート塩は、溶解した形に、典型的には水性溶液の一部として、あってもよい。この場合、該酸性にする工程は、該カルボキシレート塩を、酸性溶液又は酸性気体と接触させることにより行われうる。

【0098】

該酸性にする工程は、カルボン酸及びカルボキシレート塩の混合物に対して行われてもよい。そのような混合物は、例えば、低いpH発酵において得られうる。該混合物は例えば、水性懸濁物でありうる。

【0099】

該カルボキシレート塩の酸性化が、それを酸性HCl溶液と接触させることにより行われる場合には、好ましくは、それはできる限り高い酸濃度を有する。そのような高い酸濃度は、高いカルボン酸濃度を有する水性混合物を結果し、これは望ましい。それ故に、該酸性溶液は、該酸性溶液の合計重量に基づき、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、さらにより好ましくは少なくとも20重量%の酸を含む。

【0100】

酸性化は典型的には、過剰の酸を使用して行われる。過剰分は好ましくは小さい。その結果、得られる水性混合物は高度に酸性ではなく、これは、そのような混合物をさらに処理する点において望ましくないかもしれない。例えば、使用される過剰の酸は、得られる水性混合物がpH2以下、好ましくは0~1のpHを有するようなものであり得る。

【0101】

酸性化は、気体のHClが使用される場合には、それをカルボキシレート溶液または懸濁物と接触させることにより行われ得る。特に、HClガスが該溶液または懸濁物を通して

10

20

30

40

50

吹き込まれ得る。

【0102】

好ましくは、酸性化は、75 またはそれより低い温度で行われる。より高い温度では、装置を高い温度で酸性環境の厳しい条件に適應させることが不經濟になる。

【0103】

酸性化の間、好ましくはカルボン酸の沈殿物は生じない。本発明の一つの実施態様において、該酸性にする工程において形成されたカルボン酸が、該酸性にする工程において形成された塩よりも高い溶解度を有することが好ましい。これは、該酸性にする工程の間に、該カルボン酸の沈殿を防ぎ又は沈殿の可能性を少なくとも減少しうる。沈殿物が生じる場合には、該塩が最初に沈殿するであろう。例えば、 $MgCl_2$ は該酸性にする工程において形成されるときに、該カルボン酸は好ましくは、20 で60 g / 100 g 水よりも高い、水における溶解度を有する。

10

【0104】

本発明に従う方法の酸性化工程において使用される HCl は、以下に記載される熱分解工程から少なくとも部分的に得られる。好ましくは、該 HCl の少なくとも80%、より特には少なくとも90%、より特には少なくとも95%が、該熱分解工程から得られる。

【0105】

所望の場合には、酸性化の後及び抽出の前に、任意の固形物が、該水性混合物から、例えばろ過によって、除去されうる。該水性混合物中の固形物の存在は、抽出の間に望ましくない。

20

【0106】

上記でより詳細に記載されたとおり、抽出工程が、少なくとも5重量%の塩化マグネシウムを含む水性混合物に対して行われる。該酸性にする工程から得られる産物がこの要件を満たさないならば、種々の手段がとられうる。一つの実施態様において、塩化マグネシウムが、所望の濃度が達せられるまで添加される。他の実施態様において、濃縮工程が、水の除去によって、塩化マグネシウムの濃度を高めるために行われる。以下でより詳細に記載されるとおり、該水性混合物は、酸性化の後、抽出の前に、該塩化マグネシウム及び該カルボン酸の溶解度までの濃度に、特には、溶解した塩化マグネシウムの所望の濃度までの濃度に、濃縮されうる。濃縮の間、好ましくは、カルボン酸又は塩化マグネシウムの沈殿物は生じるべきでなく、又は実質的に生じるべきでない。

30

【0107】

すなわち、本発明に従う統合された方法は、該廃棄物質が再循環され及び、その結果比較的少ない廃棄物が生成される方法を提供する。さらに、生成物であるカルボン酸溶液が、良い特性を有し、及び、熱分解工程が、追加の装置を必要とすることなく、HSE - 許可能な様式で行われうる。

【0108】

本発明の方法は、好ましくは連続法である。しかしながら、それは、バッチプロセスとして行われてもよい。

【0109】

図1は、本発明の好ましい実施態様を説明する。本発明は、本明細書内に開示されたものに決して限定されない。

40

【0110】

図1において、発酵プロセスが、炭素源及び微生物を含む発酵反応器(1)において行われる。供給原料及び栄養素が、該反応器へ、図示されていないラインを通して供給される。該発酵反応器において、カルボン酸が形成される。pHの低下を防ぐ為に、水酸化マグネシウムが、ライン(19)を通して、中和剤として添加されて、該カルボン酸をマグネシウムカルボキシレートへと転化する。発酵プロセスは、該反応器からライン(2)を通して抜き出され、そして、バイオマス分離ユニット(3)へと供給され、これは例えばろ過ユニットである。バイオマス含有画分は、ライン(4)を通して除去され、そして、マグネシウムカルボキシレートを含む得られた液が、ライン(5)を通して、酸性化ユニット

50

(6)へ供給され、ここでそれは、ライン(17)を通して供給されるHClを用いた酸性化工程に付される。ここに提供される場合におけるように、該マグネシウムカルボキシレートが水性媒体中にある場合、該HClは、気体の形又は水性溶液の形にあってよく、水における吸収工程において得られる(示されていない)。該マグネシウムカルボキシレートが、固体の形態にある場合、例えば中間的な蒸発工程が行われた場合、該HClは、一般に水性溶液の形で供給される。該酸性化された液体は、カルボン酸及び塩化マグネシウムを含む水性混合物である。所望の場合には、それは、濃縮工程(示されていない)に付されて、塩化マグネシウムの濃度を所望の値に高めてもよい。追加の塩化マグネシウムの供給も可能である。

【0111】

カルボン酸と少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムとを含む水性混合物が、ライン(7)を通して、抽出反応器(8)に供給され、そこで、それは、ライン(12)を通して供給された有機液体と接触される。該有機液体中にカルボン酸を含む流(9)が、該抽出反応器(8)から抜き出される。水性廃液(13)もまた、抽出反応器(8)から抜き出される。該有機液体中にカルボン酸を含む流(9)が、逆抽出反応器(10)に供給され、そこで、ライン(15)を通して供給された水性液体と接触される。生成物であるカルボン酸水性溶液が、ライン(11)を通して抜き出される。該有機液体は、ライン(12)を通して抜き出され、そして、任意的に、中間精製工程(示されていない)後に、抽出反応器(8)へと再循環される。

【0112】

水性廃液(13)、これは塩化マグネシウムを含む、が熱分解ユニット(14)に供給され、そこでそれは、少なくとも300の温度での熱分解工程に付され、それによって該塩化マグネシウムを酸化マグネシウム及びHClに分解し、水を結果することを伴う。該水が、ライン(20)を通して除去される。該HClは、ライン(17)を通して除去され、そして、気体の形で直接に、又は水性溶液を形成するための水における中間吸着工程とともに、少なくとも部分的に酸性化ユニット(6)に供給される。該酸化マグネシウムは、ライン(16)を通して抜き出され、そして、発酵反応器(1)に再循環される。この場合には該酸化マグネシウムが水と反応させられて水酸化マグネシウムを形成するところの水和ユニット(18)を経て再循環され、水酸化マグネシウムがライン(19)を通して該発酵反応器に供給される。

【0113】

本明細書が多くの処理工程を記載することが注目される。本明細書内に記載された処理工程が所望の通りに組み合わせられうることは、明白な意図である。

【0114】

本発明は以下の実施例により説明されるが、それらに限定されない。

【実施例1】

【0115】

MIBK及びイソアミルアルコールの比較

【0116】

この実験は、340gの結晶ヒドロキシ酪酸を720gの水に添加しそして完全な溶解まで混合することにより調製された2-ヒドロキシ酪酸供給溶液との接触における2つの溶媒、MIBK及びイソアミルアルコール、の安定性を比較する為に行われた。このようにして調製された供給溶液は32重量%のヒドロキシ酪酸を含んだ。各溶媒について、閉じられたガラス製反応器が、20gの溶媒及び20gの該ヒドロキシ酪酸供給溶液により満たされ、60の温度で維持する為オープン中に置かれ、そして連続的に振とうされた。3時間後、24時間(1日)後及び168時間(1週)後、該振とうが1時間停止されて、相が落ち着くことが許され、溶媒頂部層から試料が採られ、そして該溶媒頂部層の組成がガスクロマトグラフィーによって分析された。結果は、168時間後でさえ、MIBKの純度における変化は検出されなかった一方で、イソアミルアルコールの場合、14.3面積%のイソアミルヒドロキシブチレートが、3時間後に形成された。24時間及び

１６８時間の試料において、該イソアミルヒドロキシブチレート濃度は、さらに２１．５面積％に増加したことが分かった。

【０１１７】

この実施例は、該ヒドロキシ酪酸を有するエステルが、アルコール、例えばイソアミルアルコールなど、が抽出有機溶媒として用いられた場合に形成される一方で、ケトン、例えばＭＩＢＫなど、安定な有機溶媒であることを示す。不安定な有機溶媒、例えばアルコールなど、は抽出溶媒として適していないこと、及び、安定な有機溶媒、例えばケトンなど、は適切な抽出溶媒であることが結論付けられる。この点において、形成された該エステルが、最終的に生成物であるカルボン酸溶液に行き着き、そこから除去することが困難であることが注目されるべきである。

10

【実施例２】

【０１１８】

溶媒溶解度に対する溶解した塩の濃度及び温度の影響

【０１１９】

５０ｇの有機溶媒が、特定された $MgCl_2$ 濃度を有する１００ｇ水性溶液に添加され、そして、得られた２相が、特定された温度で３０分間、両相がよく分散されることを確実にするのに十分な速度で撹拌された。この後、該撹拌が停止され、相が分離することが許され、そして、試料が、底部の水性相から採られた。この試料中の溶媒濃度が、ガスクロマトグラフィーによって決定された。該実験は、３つの異なる $MgCl_2$ 濃度（０、１５及び３０重量％）について及び２つの異なる温度（２０及び６０）でのＭＩＢＫにつ

20

【０１２０】

【表２．１】

表２．１

MgCl ₂ (重量%)	MIBK 溶解度 (重量%)	
	20 °C	60 °C
0	1.8	1.4
15	0.48	0.20
30	0.17	0.11

30

【０１２１】

表２．１は、塩の添加が、水性相中のＭＩＢＫ有機溶媒の溶解度を有意に減少することを示す。塩の存在が、該カルボン酸の抽出後に、該水性相中の有機溶媒の損失を減少することが結論付けられる。

【０１２２】

【表 2 . 2】

表 2 . 2

MgCl ₂ (重量%)	溶媒溶解度 (重量%)		
	20 °C		
	MIBK	イソアミル アルコール	ジイソプロピル エーテル
0	1.8	2.8	1.0
15	0.5	1.5	0.4
30	0.1	0.6	0.7

10

【 0 1 2 3】

表 2 . 2 は、塩化マグネシウム溶液中のイソアミルアルコールの溶解度が、M I B K のものよりも有意に高く、より多くの溶媒損失をもたらすことを示す。高い塩濃度でのジイソプロピルエーテルについて、該塩溶液中の該溶媒の溶解度が増加し、高い溶媒損失を結果する。すなわち、ジイソプロピルエーテル及びイソアミルアルコールの両方について、M I B K についてよりも多くの溶媒が、該塩容器が該熱分解ユニットに供給される該塩溶液中に残るであろう。

20

【実施例 3】

【 0 1 2 4】

種々の種類の酸の抽出

【 0 1 2 5】

以下の一般的な手順が、グリコール酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、及び 2 - ヒドロキシ酪酸に適用された。

【 0 1 2 6】

酸及び塩化マグネシウムを含む供給溶液が調製された。該溶液が一晩攪拌された。この供給溶液の 1 0 0 0 g が、溶媒としてのメチル - イソブチルケトン約 1 0 0 g と混合され、そして、2 0 で少なくとも 1 5 分間攪拌された。該混合物が、分離漏斗に移され、そこで相が分離された。両相の試料が分析の為に採られた。次に、有機相の約 1 0 0 g が 1 0 g の純水と混合され、そして、2 0 で少なくとも 1 5 分間攪拌された。次に、該混合物全体が、再度分離漏斗に移され、相が放置されて分離し、そして、両相の試料が採られる。試料が酸含有割合について分析された。結果が表 3 . 1 に提示される。

30

【 0 1 2 7】

【表 3 . 1】

表 3. 1

実施例	酸の種類	供給物中の 酸の重量%	供給物中の MgCl ₂ の重量%	生成物中の 酸の重量%
3.1	グリコール酸	15	9	7.5
	グリコール	23	15	15
3.2	3-ヒドロキシ プロピオン酸	8	5	4
	3-ヒドロキシ プロピオン酸	27	15	21
3.3	2-ヒドロキシ ブチル酸	13	7	15
	2-ヒドロキシ ブチル酸	34	15	21

【実施例 4】

【0128】

酸生成物からの溶媒の除去

【0129】

2-ヒドロキシ酪酸供給溶液（水性混合物）が、塩化マグネシウム 6 水和物（790 g）を、924 g の水中の結晶乳酸の 700 g の溶液に添加し、そして、完全な溶解まで混合することにより調製された。このように調製された供給溶液は、34 重量%の 2-ヒドロキシ酪酸及び 15 重量%の塩化マグネシウムを含んだ。

【0130】

2つの溶媒（本発明に従う MIBK 及び本発明に従わないトリオクチルアミン）が、以下の手順に従い、順抽出において用いられた。順抽出において、上記の供給溶液が、溶媒と 20 で、1：10 の溶媒：供給物の重量に基づく比で接触された。得られた 2 相系が、20 で 30 分間、両相がよく分散されることを確実にするのに十分な速度で撹拌された。その後、該撹拌が止められ、相が分離することが許され、そして、2-ヒドロキシ酪酸含有溶媒相が、枯渇された 2-ヒドロキシ酪酸水性溶液から分離された。逆抽出において、この 2-ヒドロキシ酪酸含有溶媒相が、20 で水と、1：10 の溶媒：水の重量に基づく比で接触させられた。得られた 2 相系が、20 で 30 分間、両相がよく分散されるのを確実にするのに十分な速度で撹拌された。その後、該撹拌が止められ、相が分離することが許され、そして、試料が、底部水性相から採られた。最終工程として、溶媒残留物が、該底部水性相から、大気充填ストリップングカラム（atmospheric packed stripping column）に供給し、そして、該溶媒含有産物の 50%（重量に基づく）を蒸気の形で蒸発することによって、除去された。生成物である水性溶液中の残留溶媒濃度が、ガスクロマトグラフィーによって決定された。結果が表 4.1 にまとめられる。

【0131】

【表 4 . 1】

表 4 . 1

溶媒	水性生成物中の 2-ヒドロキシ 酪酸 (重量%)	ストリッピング前の 溶媒残留物 (mg/kg)	ストリッピング後の 溶媒残留物 (mg/kg)
MIBK	22	24000	0.6
トリオクチルアミン	15	9	20

10

【 0 1 3 2 】

この実施例は、MIBKが、インシチュで形成された蒸気によるストリッピングによって非常に低いレベルに容易に除去されることができる一方で、アミンは産物から除去されないが、それらの低い揮発性及び該蒸気における飛沫同伴 (entrainment) の故に、濃縮されさえすることを示す。

【実施例 5】

【 0 1 3 3 】

溶解した塩の存在における乳酸の抽出

20

【 0 1 3 4 】

塩化マグネシウム 6 水和物 (7 9 0 g) を、 9 2 4 g の水中の 7 0 0 g の結晶性乳酸の溶液に添加し、混合して完全に溶解させることにより、乳酸供給溶液 (水性混合物) が調製された。こうして調製された供給溶液は、 2 9 重量 % の乳酸および 1 5 . 3 重量 % の塩化マグネシウムを含んでいた。

【 0 1 3 5 】

順抽出において、 1 0 0 g の量の MIBK が 1 0 0 0 g の上記乳酸供給溶液に添加された (重量比 1 : 1 0) 。得られた 2 相系が、 2 0 で 3 0 分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相を分離させ、そして乳酸含有 MIBK 層が、乳酸を乏しくされた乳酸水性溶液から分離された。逆抽出では、 4 . 7 g の水が、この乳酸含有 MIBK 層の 4 6 . 9 g に添加された (重量比 1 : 1 0) 。得られた 2 相系が 2 0 で 3 0 分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は 3 4 . 8 重量 % であった (電位差滴定により決定された) 。

30

【 0 1 3 6 】

この実施例は、順抽出における溶解した塩化マグネシウム塩の存在が、乳酸濃度を、供給溶液における 2 9 重量 % から逆抽出後の水性溶液における 3 4 . 8 重量 % へ増加させることを示す。

【 0 1 3 7 】

上記溶液が抽出後に蒸発工程に付される場合には、逆抽出からの水性溶液における増加された乳酸濃度が、実施例 1 における溶解した塩化マグネシウムを含まない供給溶液から逆抽出後に得られた水性溶液と比較して、乳酸生成物から蒸発されることが必要な水の量を 2 倍だけ減少するだろう。

40

【実施例 6】

【 0 1 3 8 】

標準温度変化乳酸抽出

【 0 1 3 9 】

順抽出において、 1 0 0 g の量の MIBK が、上記実施例 2 で調製されたとおりの乳酸供給溶液 1 0 0 0 g に添加された (重量比 1 : 1 0) 。得られた 2 相系が、 2 0 で 3 0 分

50

間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、6.9 gの水が、この乳酸含有MIBK層の67.2 gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は36.2重量%であった（電位差滴定により決定された）。

【0140】

この実施例は、溶解した塩化マグネシウムと逆抽出におけるより高い温度との組合せを適用することが、実施例2において適用された等温条件と比較して、逆抽出後の水性溶液において36.2重量%の増加された乳酸濃度を生じることを示す。逆抽出において高められた温度を適用することは、抽出中の乳酸の更なる濃縮の有効な手段であると結論付けられ得る。

10

【実施例7】

【0141】

逆温度変化乳酸抽出

【0142】

順抽出において、100 gのMIBKが、実施例2で調製されたとおりの乳酸供給溶液99.7 gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が、60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、5.8 gの水が、この乳酸含有MIBK層の58 gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は37.1重量%であった（電位差滴定により決定された）。

20

【0143】

この実施例は、溶解した塩化マグネシウムと順抽出におけるより高い温度との組合せを適用することが、実施例2において適用された等温条件と比較して、逆抽出後の水性溶液において37.1重量%の増加された乳酸濃度を生じることを示す。順抽出において高められた温度を適用することは、抽出中の乳酸の更なる濃縮の有効な手段であると結論付けられ得る。

30

【実施例8】

【0144】

高められた温度での乳酸抽出

【0145】

順抽出において、100 gのMIBKが、実施例2で調製された乳酸供給溶液99.6 gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が、60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、6.2 gの水が、この乳酸含有MIBK層の63 gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は36.0重量%であった（電位差滴定により決定された）。

40

【0146】

この実施例は、溶解した塩化マグネシウムと順抽出および逆抽出におけるより高い温度との組合せを適用することが、実施例2において適用された等温条件と比較して、逆抽出後の水性溶液において36.0重量%の増加された乳酸濃度を生じることを示す。順抽出および逆抽出中の高められた温度での等温操作は、抽出中の乳酸の更なる濃縮の有効な手段

50

であると結論付けられ得る。

【実施例 9】

【0147】

溶解塩濃度および温度の分配比に対する影響

【0148】

100 g の M I B K 有機溶媒が、所望の $MgCl_2$ および 20 重量%の初期乳酸濃度を有する水性溶液 100 g に添加された。得られた 2 相系が、20 または 60 で 30 分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして両方の相からサンプルが採取された。これらのサンプルにおける乳酸の濃度（重量%）が、電位差滴定により決定された。その後、分配比が、M I B K 有機溶媒相中の乳酸濃度を水性相中の乳酸濃度（重量%）で割った比として計算された。結果を表 9.1 に示す。

【0149】

【表 9.1】

表 9.1

MgCl ₂ （重量%）	乳酸分配比 （重量%/重量%）	
	20 °C	60 °C
0	0.16	0.19
10.5	0.33	0.37
16.0	0.49	0.56

【0150】

この実施例は、塩濃度の増加とともに、乳酸分配比が有意に増加することを示す。さらに、この実施例はまた、温度を上げることにより、分配比が増加され得ることを示す。塩の存在および/または温度の増加は、水性供給流から有機溶媒へのカルボン酸の抽出効率を有意に増加させると結論付けられ得る。

【実施例 10】

【0151】

乳酸のパイロット抽出

【0152】

パイロット抽出実験が、各々 1.04 m 長さおよび 40 mm 内径の 4 つのサーモスタットガラスセグメント（thermo stated glass segment）の活性カラムセクションを含むパルス化ディスクおよびドーナツカラム（Pulsed Disc and Donut Column: PDDC）パイロット装置において行われた。この活性セクションは、両側が 42 cm 長さの沈降機（共に 80 mm の内径を有する）で囲まれていた。カラム内部は、交互に置かれたディスクおよびドーナツ型バッフルから成り、P V D F から成る 8.4 mm のスペーシングを有して有機溶媒相による湿潤を確実にした。底部沈降機は、ピストン型パルセーターに連結されて、カラム中の液体を所望の頻度および振幅で送る。水性溶液がカラムの頂部に導入され、M I B K 有機溶媒がカラムの底部で導入された。カラムが、連続相としての M I B K 有機溶媒および分散相としての水性溶液とともに運転された。底部沈降機における界面レベルが目視観察され、カラムの底部を出る水性流における手動で操作されるバルブによって制御された。M I B K 有機溶媒をオーバーフローによってカラム頂部沈降機から出させた。

【0153】

順抽出では、実施例 5 と同様の方法で調製された乳酸供給溶液（7 kg / 時）が、P D D

Cパイロット装置において、MIBK（9.3 kg/時）と60 の温度で向流的に接触された。パルセーターは、90分⁻¹の頻度および11mmの振幅で運転された。乳酸含有MIBK有機溶媒が数時間集められて、逆抽出のための十分な量を集めた。逆抽出では、乳酸含有MIBK有機溶媒（10.4 kg/時）がPDDC装置において20 の温度で水（2.5 kg/時）と向流的に接触された。パルセーターは、67.5分⁻¹の頻度および11mmの振幅で運転された。サンプルが、水性底部相から採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は34.5重量%であった（電位差滴定により決定された）。

【0154】

この実施例は、溶解し塩化マグネシウムを順抽出におけるより高い温度と組み合わせて適用することが、乳酸濃度を、供給溶液における29重量%から逆抽出後の水性溶液における34.5重量%に増加させることを示す。溶解した塩化マグネシウムを抽出カラムでの順抽出における高められた温度と最終的に組み合わせて適用することは、抽出中の乳酸の濃縮の有効な手段であると結論付けられ得る。

【0155】

順抽出から、24重量%の塩化マグネシウム、2.4重量%の乳酸及び0.16重量%のMIBKを含む廃溶液が抜き出された。この廃溶液は、熱分解工程に供給されて、酸化マグネシウム及び塩化水素に分解されうる。

【実施例11】

【0156】

乳酸抽出における種々の溶媒の比較

【0157】

29重量%の乳酸および15重量%の塩化マグネシウムを含む供給溶液が調製された。上記溶液が一晩攪拌された。抽出が下記のように行われた。1000gの供給溶液が約100gの溶媒と混合され、20 で最小15分間攪拌された。混合物が分離漏斗に移され、ここで相が分離された。両方の相のサンプルが、分析のために採取された。次いで約100gの有機相が10gの純水と混合され、20 で最小15分間攪拌された。次いで、混合物全体が再び分離漏斗に移され、相を分離させ、両方の相のサンプルが採取された。サンプルが酸含量に関して分析された。結果を表11.1に示す。

【0158】

【表11.1】

表11.1

	溶媒	[乳酸] 供給物 (重量%)	[乳酸] 生成物 (重量%)
1 本発明	2-ペンタノン	29	30
2 本発明	メチルイソブチルケトン	29	35
3 本発明	シクロヘキサノン	29	32
4 本発明	2-ヘキサノン	29	35
5 本発明	アセトフェノン	29	34
6 本発明	2-ヘプタノン	29	34
7 本発明	2-オクタノン	29	30

【0159】

表11.1のデータは、C5+ケトンの場合に濃縮が生じ、メチルイソブチルケトンの場

合に最も良好な結果が得られたことを示す。

【実施例 12】

【0160】

種々の種類のポリカルボン酸の抽出

【0161】

塩として塩化マグネシウムと、コハク酸、イタコン酸及びフマル酸のそれぞれとを含む複数の溶液。該供給溶液の組成が、表 12.1 に提示される。結果が、表 12.2、12.3 及び 12.4 に与えられる。これらの表はまた濃縮比も与え、これは産物中の酸濃度と供給物中の酸濃度との間の比である。

【0162】

【表 12.1】

表 12.1

実施例	酸の種類	重量% 酸	重量% $MgCl_2$
1.1	コハク酸	1.5	15
1.2	イタコン酸	1.5	15
1.3	フマル酸	0.12	15

【0163】

【表 12.2】

表 12.2: コハク酸

[酸] 供給物	1.5 重量%
[酸] 逆抽出後の水性画分	3.1 重量%
濃縮比	2.1
D_{FE}	0.86
D_{BE}	0.26
D_{FE}/D_{BE}	3.3

【0164】

【表 12.3】

表 12.3: イタコン酸

[酸] 供給物	1.5 重量%
[酸] 逆抽出後の水性画分	2.8 重量%
濃縮比	1.9
D_{FE}	2.83
D_{BE}	1.07
D_{FE}/D_{BE}	2.64

【 0 1 6 5 】

【表 1 2 . 4 】

表 1 2 . 4 : フマル酸

[酸] 供給物	0.12 重量%
[酸] 逆抽出後の水性画分	0.21 重量%
濃縮比	1.8
D_{FE}	1.75
D_{BE}	0.24
D_{FE}/D_{BE}	7.29

10

【符号の説明】

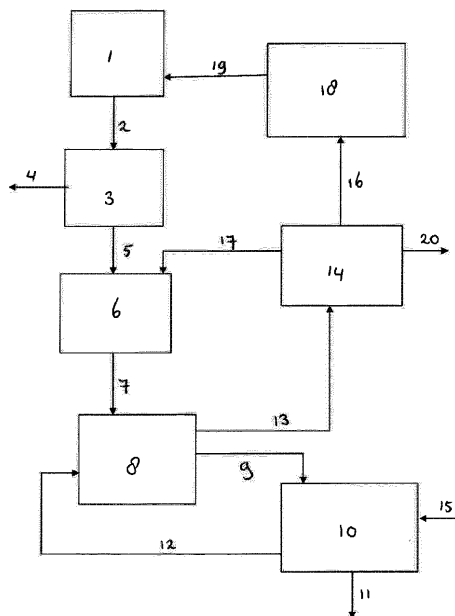
【 0 1 6 6 】

- 1 発酵反応器
- 3 分離ユニット
- 8 抽出反応器
- 10 逆抽出反応器
- 13 水性廃液
- 14 熱分解ユニット
- 18 水和ユニット

20

【図 1】

Figure 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 57/15 (2006.01) C 0 7 C 57/15
C 0 7 C 57/13 (2006.01) C 0 7 C 57/13

(72)発明者 デキック ジブコヴィック, タンジャ
オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリンケム, アルケルセディーク 4 6

審査官 前田 恵彦

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 0 / 0 1 7 3 7 8 (W O , A 1)
米国特許第 0 4 6 9 8 3 0 3 (U S , A)
特表平 0 9 - 5 0 0 6 4 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 3 7 5 5 2 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 6 3 6 5 9 (J P , A)
米国特許第 0 2 7 1 0 8 8 0 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 5 1 / 0 0
C 0 7 C 5 5 / 0 0
C 0 7 C 5 7 / 0 0
C 0 7 C 5 9 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)