



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998108 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201280062771. 2

(22) 申请日 2012. 12. 21

(30) 优先权数据

11195691. 8 2011. 12. 23 EP

61/579, 730 2011. 12. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/076741 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/093047 EN 2013. 06. 27

(73) 专利权人 普拉克生化公司

地址 荷兰霍林赫姆

(72) 发明人 A·B·德哈恩 J·万克里克恩

T·杰基奇奇夫科维奇

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

B01D 11/04(2006. 01)

C07C 51/48(2006. 01)

C07C 55/10(2006. 01)

C07C 57/13(2006. 01)

C07C 57/15(2006. 01)

C07C 59/01(2006. 01)

C07C 59/06(2006. 01)

C07C 59/08(2006. 01)

C12P 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0017378 A2, 2000. 03. 30,

CN 1138020 A, 1996. 12. 18,

CN 1323288 A, 2001. 11. 21,

WO 9503268 A1, 1995. 02. 02,

US 2710880 A, 1955. 06. 14,

US 4275234 A, 1981. 06. 23,

US 4698303 A, 1987. 10. 06,

审查员 秦冉冉

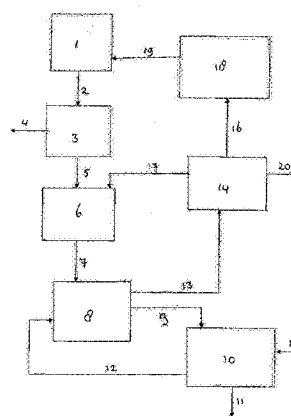
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

从水溶液中分离羧酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造羧酸的方法,该方法包括下述步骤:-使用含有机溶剂的第一有机液体对包括羧酸和至少 5wt. % 已溶解的氯化镁的含水混合物进行正向萃取步骤,其中该有机溶剂选自 C5+ 酮类,从而获得有机羧酸溶液和含氯化镁的含水废液,-对有机羧酸溶液进行反向萃取步骤,其中将羧酸从有机羧酸溶液萃取到含水液体中,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体,-在至少 300°C 的温度下,对从正向萃取中得到的含氯化镁的含水废液进行热分解步骤,从而使氯化镁分解成氧化镁和 HCl。选择特定的 C5+ 酮溶剂有利于制造高纯度的产物和有效且 HSE 合适的热分解步骤。



1. 制造羧酸的方法,该方法包括下述步骤:

a)对包含羧酸和至少5wt.%已溶解的氯化镁的含水混合物进行正向萃取步骤,基于在该含水混合物内水和已溶解的材料总重量,其中将羧酸从含水混合物中萃取到包含有机溶剂的第一有机液体内,该有机溶剂选自C5+酮类,从而获得有机羧酸溶液和包含氯化镁的含水废液,

b)对有机羧酸溶液进行反向萃取步骤,其中将羧酸从有机羧酸溶液萃取到含水液体内,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体,和

c)在至少300℃的温度下,对从正向萃取中得到的包含氯化镁的含水废液进行热分解步骤,从而使氯化镁分解成氧化镁和HCl。

2. 权利要求1的方法,其中提供给步骤a)的包含羧酸和至少5wt.%已溶解的氯化镁的含水混合物得自下述步骤:

-对碳源进行发酵步骤以形成羧酸,所述发酵步骤包括下述步骤:通过发酵液内的微生物将碳源发酵以形成羧酸,和通过添加选自氧化镁和氢氧化镁中的镁碱中和至少一部分羧酸,从而获得羧酸镁,和

-对羧酸镁进行酸化步骤,其中使羧酸镁与HCl在含水环境内接触,形成包括羧酸和氯化镁的含水混合物。

3. 权利要求2的方法,其中在热分解步骤c)中形成的氧化镁的至少一部分以MgO形式或者在转化成氢氧化镁之后被再循环到发酵步骤中。

4. 权利要求2的方法,其中来自热分解步骤c)的HCl的至少一部分被再循环到酸化步骤中。

5. 权利要求1-4中任一项的方法,其中进行正向萃取步骤的含水混合物包含至少15wt.%已溶解的氯化镁,基于在含水混合物内的水和已溶解材料的总重量。

6. 权利要求5的方法,其中进行正向萃取步骤的含水混合物包含至少20wt.%已溶解的氯化镁,基于在含水混合物内的水和已溶解材料的总重量。

7. 权利要求5的方法,其中进行正向萃取步骤的含水混合物包含至少25wt.%已溶解的氯化镁,基于在含水混合物内的水和已溶解材料的总重量。

8. 权利要求1-4中任一项的方法,其中有机溶剂是C5+酮。

9. 权利要求8的方法,其中有机溶剂是C5-C8酮。

10. 权利要求9的方法,其中有机溶剂是甲基异丁基酮。

11. 权利要求1-4中任一项的方法,其中羧酸是包含至少2个、但不大于6个碳原子的单-、二-或三-羧酸。

12. 权利要求11的方法,其中羧酸选自不含有羟基的具有2-6个碳原子的单-羧酸。

13. 权利要求11的方法,其中羧酸选自具有2-6个碳原子的单-羧酸,其含有至少一个羟基。

14. 权利要求11的方法,其中该羧酸为选自乳酸;琥珀酸;丙酸;3-羟基丙酸;2-羟基丁酸;3-羟基丁酸;4-羟基丁酸;柠檬酸;富马酸;衣康酸;己二酸;丙烯酸;乙酰丙酸;马来酸;2,5-呋喃二羧酸;扁桃酸;苹果酸;和酒石酸中的一种。

15. 权利要求11的方法;其中该羧酸为选自乳酸;琥珀酸;丙酸;3-羟基丙酸;2-羟基丁酸;3-羟基丁酸;4-羟基丁酸;和柠檬酸中的一种。

16. 权利要求1-4中任一项的方法,其中在萃取步骤a)中所使用的有机溶剂不包括萃取剂。

17. 权利要求1-4中任一项的方法,其中在萃取步骤a)中所使用的有机溶剂不包括胺萃取剂。

18. 权利要求1-4中任一项的方法,其中有机液体基本上不含胺类、醚类和醇类,这意味着这些化合物若存在的话,则各自的存在量小于2wt.%,以有机液体的重量计算。

19. 权利要求1-4中任一项的方法,其中进行过正向萃取步骤的含水混合物的pH等于或低于2。

20. 权利要求2-4中任一项的方法,其中对由酸化步骤获得的包括羧酸和氯化镁的含水混合物进行浓缩步骤,所述浓缩步骤包括在萃取之前浓缩含水混合物到至少5wt.%的已溶解盐浓度,基于在含水混合物内的水和已溶解材料的总重量。

21. 权利要求2-4中任一项的方法,其中在水中溶解以获得含HCl的溶液之后,来自热分解步骤c)的HCl的至少一部分被再循环到酸化步骤中。

从水溶液中分离羧酸的方法

[0001] 本发明涉及通过一体化方法制造羧酸的方法。

[0002] 可通过微生物经由碳源例如碳水化合物或甘油的发酵来制造羧酸。在这一发酵方法中,通常通过微生物将碳水化合物源发酵以形成羧酸。在其中碳水化合物源被发酵的液体称为发酵液或发酵介质。

[0003] 在发酵过程中形成羧酸将导致发酵液的pH下降。因为这一pH下降可损害微生物的新陈代谢过程,常见的实践是在发酵介质中添加中和剂即碱,以便中和pH。结果,在发酵介质中产生的羧酸通常以羧酸盐形式存在。尽管存在一定程度上抗酸性环境的微生物,使得可在低pH(例如pH=3)下进行发酵,但即使在这些方法中,至少一部分羧酸以羧酸盐形式获得。

[0004] 为了在发酵之后从发酵液中回收羧酸,需要下游处理。在这些处理中,需要将发酵液内的羧酸盐转化成羧酸。此外,需要将羧酸(或如果尚未转化的话则为羧酸盐)从发酵液中分离。由于发酵液包括许多化合物,其中包括显著量的生物质(例如微生物)和盐(源自于中和剂),因此,回收并分离羧酸可能相当复杂,通常需要多个处理步骤并导致废物材料尤其盐废物。

[0005] W00017378公开了制备乳酸的方法,其目的是解决这些缺陷。在这一参考文献的方法中,通过发酵制造乳酸,且在发酵过程中例如用氢氧化镁调节pH,形成乳酸镁。使乳酸镁与HCl在含水介质中反应,形成含乳酸和已溶解的氯化镁的反应混合物。借助采用有机液体的正向萃取从盐溶液中回收该酸,接着使用水反向萃取有机酸溶液,形成产物乳酸溶液。萃取溶剂选自胺类、醇类和醚类,优选异戊醇、二异丙基醚和Alamine336。可对残留的氯化镁溶液进行热解步骤,其中将氯化镁转化成氧化镁粉末和盐酸。氧化镁粉末被转化成氢氧化镁,将氢氧化镁再循环到发酵步骤中。将盐酸再循环到酸化步骤中。这一参考文献的方法理论上是相当有吸引力的,因为可将镁和氯化物再循环,从而防止形成废物盐。然而,由于许多原因,在W00017378中描述的方法本身不适合于商业操作。似乎显著量的萃取溶剂终止在提供到热水解(thermohydrolysis)步骤的盐溶液中。这是不利的,不仅因为溶剂的损失本身是不需要的,而且因为在还含有氯的氛围内有机组分的焚烧具有形成不需要的副产物的风险。

[0006] 似乎在W000/17378中形成的产物含水的酸溶液还含有不需要的污染物,而且难以除去这些不需要的污染物。

[0007] 因此,需要在W000/17378中描述的方法的适应性变体,它不具有上述的缺点。本发明提供这样的一种方法。

[0008] 本发明涉及制造羧酸的方法,该方法包括下述步骤:

[0009] -对包括羧酸和至少5wt%已溶解的氯化镁的含水混合物进行正向萃取步骤,基于在该含水混合物内水和已溶解的材料的总重量,其中将羧酸从含水混合物中萃取到含有机溶剂的第一有机液体内,该有机溶剂选自C5+酮类,从而获得有机羧酸溶液和含氯化镁的含水废液,

[0010] -对有机羧酸溶液进行反向萃取步骤,其中将羧酸从有机羧酸溶液萃取到含水液

体内,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体,

[0011] 在至少300℃的温度下,对从正向萃取中得到的含氯化镁的含水废液进行热分解步骤,从而使氯化镁分解成氧化镁和HCl。

[0012] 本发明的关键在于在萃取步骤中选择特定的溶剂。已发现,使用C5+酮导致形成含有较少杂质且与使用在W000/17378中描述的溶剂制造的溶液相比更加容易纯化的终产物羧酸水溶液。此外,提供到热分解工艺中的液体还含有较少的有机化合物,并且在其内存在的化合物不那么有害。二者导致可在HSE-可接受的条件下操作且不需要大型(extensive)装置的热分解工艺。

[0013] 不希望受理论束缚,认为在W00017378中描述的溶剂具有下述缺点。由于它们的碱性性质,因此醚类和胺类二者对盐溶液具有相对高的亲和性,从而导致在提供到热分解步骤中的盐溶液内这些溶剂相对高的浓度,在热分解步骤中通过不完全分解它们可引起形成不需要的副产物。对于胺类作为溶剂,存在的额外风险是形成NO_x化合物,这使得需要额外的装置。对于醚类,将它们提供到热分解步骤中带来爆炸的风险。此外,由于相同的原因即它们的碱性性质,因此醚类和胺类将以相对大的含量终止于产物的酸水溶液内。尤其难以从中除去胺类。此外,已发现由于胺或醚与HCl的酸-碱相互作用,这些化合物还导致产物内增加的氯化物浓度。不仅氯化物化合物难以除去,而且由于它们的腐蚀性质,因而它们的存在对工艺设备提出了严苛的要求。

[0014] 在W00017378中提及的醇类导致形成副产物,因为它们与酸反应。副产物终止在终产物内,难以从中除去它们。短链醇在水中具有高的溶解度,导致它们终止在热分解步骤用的原料内和产物内。长链醇不那么可能终止在产物内,但若它们确实如此,则难以除去它们。

[0015] 已发现,选择特定群组的溶剂即C5+酮类,不会出现这些问题。以下将讨论对于本发明的具体实施方案来说的进一步的优点。

[0016] 本发明适合于制造羧酸。在一个实施方案中,羧酸是含至少2个、但不大于6个碳原子的单-、二-或三-羧酸(C2-6羧酸)。在一个实施方案中,羧酸选自乳酸,琥珀酸,丙酸,3-羟基丙酸,2-、3-和4-羟基丁酸,柠檬酸,富马酸,衣康酸,己二酸,丙烯酸,乙酰丙酸,马来酸,2,5-呋喃二羧酸,扁桃酸,苹果酸和酒石酸。优选地,羧酸选自乳酸,琥珀酸,丙酸,3-羟基丙酸,2-、3-和4-羟基丁酸,和柠檬酸。

[0017] 在一个实施方案中,羧酸选自具有2-6个碳原子的单-羧酸。在一个实施方案中,具有2-6个碳原子的单-羧酸不含有羟基。在这一群组内,合适的酸的实例是丙酸,丙烯酸,丁酸和戊酸。

[0018] 在另一实施方案中,单羧酸含有至少一个羟基。在这一群组内,在一个实施方案中可优选从乳酸,羟基乙酸,3-羟基丙酸,2-、3-和4-羟基丁酸中选择酸。在另一实施方案中,在这一群组内可优选从羟基乙酸,3-羟基丙酸,2-、3-和4-羟基丁酸中选择酸。在又一个实施方案中,对于酸来说,可优选乳酸。

[0019] 在另一实施方案中,羧酸是多羧酸,更尤其含至少2个、但不大于6个碳原子的二-或三-羧酸(C2-6羧酸)。在一个实施方案中,多羧酸选自琥珀酸,柠檬酸,富马酸,衣康酸,己二酸,马来酸,2,5-呋喃二羧酸,扁桃酸,苹果酸和酒石酸。优选地,多羧酸选自琥珀酸,柠檬酸,富马酸,衣康酸,己二酸,和2,5-呋喃二羧酸。多羧酸可尤其选自琥珀酸,富马酸,衣康酸

和2,5-呋喃二羧酸。

[0020] 在根据本发明的方法中,对含羧酸和氯化镁的混合物进行正向萃取步骤和反向萃取步骤的组合。在根据本发明的方法中,这些步骤通过下述方式进行:

[0021] -对包括羧酸和至少5wt%已溶解的氯化镁的含水混合物进行正向萃取步骤,基于在该含水混合物内水和已溶解的材料总重量,其中将羧酸从含水混合物中萃取到含有机溶剂的第一有机液体中,从而获得有机羧酸溶液和含氯化镁的含水废液,

[0022] -对有机羧酸溶液进行反向萃取步骤,其中将羧酸从有机羧酸溶液萃取到含水液体中,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体。

[0023] 不希望受理论束缚,认为在根据本发明的方法中的萃取工艺内可出现一种或更多种下述效果。

[0024] 在含水混合物内存在氯化镁可提高羧酸从含水混合物萃取到第一有机液体中。

[0025] 第二,已溶解的氯化镁可降低有机溶剂在水中的溶解度。特别地,在较高浓度的已溶解的氯化镁下,较少的溶剂可能溶解在含水混合物内。这一效果在较高温度下、尤其在20℃-100℃的温度范围内是比较强烈的。

[0026] 因此,可在至少25℃,优选至少30℃,更优选至少40℃的温度下进行正向和/或反向萃取。有机液体在水中较低的溶解度将导致具有较高纯度的流和在正向与反向萃取二者中较少的溶剂损失,并可因此导致更加有效的工艺。相反,当在25℃至100℃的温度范围内升温时,水在醇中的溶解度和醇在水中的溶解度增加。

[0027] 第三,在萃取过程中水在有机溶剂中的溶解度也可因存在已溶解的氯化镁而下降。

[0028] 第四,发现已溶解的氯化镁可抑制乳液形成,从而加强含水和有机液体之间的相分离。当含水混合物包括痕量生物质时,这是尤其有利的。源自于发酵工艺的生物质通常包括可充当表面活性剂的化合物。因此,当使包括生物质的含水混合物与有机溶剂接触时,通常将形成乳液。这种乳液的形成是不需要的,因为它可干扰萃取过程和相分离。

[0029] 含水混合物包括至少5wt%已溶解的氯化镁。为了增加根据本发明的方法中萃取步骤的效率,优选的是较大量已溶解的氯化镁存在于该含水混合物内。因此,在含水混合物中溶解的氯化镁的浓度优选尽可能高。该含水混合物优选包括至少10wt%,更优选至少15wt%氯化镁,基于在该含水混合物内水和已溶解的材料总重量(即不包括任何固体物质在内的含水混合物的总重量)。甚至更优选该含水混合物包括至少20wt%,甚至更优选至少25wt%已溶解的氯化镁。可使用至少30wt%,甚至更优选至少35wt%已溶解的氯化镁,基于该含水混合物的总重量。通常通过氯化镁的溶解度来测定最大值,它为约45wt%。

[0030] 优选地,该含水混合物具有尽可能高的已溶解的氯化镁浓度,即接近于氯化镁的溶解度,即接近于在该含水混合物内可能溶解的氯化镁的最大重量值,这在进行正向萃取时的温度下测量。

[0031] 尽管已溶解的氯化镁可存在于该含水混合物内,但这不是所需的。因此,在含水混合物内的盐浓度优选不高于在该含水混合物内氯化镁的溶解度,从而防止沉淀。因此,在一个实施方案中,该含水混合物具有氯化镁在含水混合物内的溶解度的10wt%以内、优选5wt%以内的已溶解的氯化镁浓度。本文中所使用的已溶解的氯化镁是指在水中在其溶解状态下即溶剂化离子形式的氯化镁。

[0032] 关于这一点,要注意发酵液通常具有数量级为0.1wt.%的氯化镁浓度(在添加无机盐例如中和剂之前)。甚至当在发酵之后浓缩这一发酵液时,氯化镁的浓度将低于5wt.%。在待萃取的该混合物内存在的氯化镁因此不会原样存在于发酵液内;它通常源自于在酸化步骤过程中HCl的添加和任选地源自于额外的氯化镁的添加和/或源自于浓缩步骤。

[0033] 本文中所使用的术语“萃取”是指液-液萃取,也称为溶剂萃取。溶剂萃取是基于化合物在两种不同液体内的溶解度,即在本发明的情况下羧酸在水中的溶解度(存在于含水混合物和含水液体内)相对于羧酸在有机溶剂内的溶解度(存在于有机液体内的)的差别的萃取方法。正向萃取是其中将待萃取的化合物从含水混合物萃取到有机液体内的方法。反向萃取是其中将待萃取的化合物从有机液体萃取到含水液体内的方法。

[0034] 本文中所使用的术语“溶解度”是指在一定温度下可在一定量的含水混合物内溶解的化合物的最大重量值。

[0035] 在本发明的方法中所使用的正向萃取和反向萃取以在不同温度下羧酸在水和有机溶剂中的溶解度差别为基础。相对于另一溶剂,化合物在一种溶剂内的溶解度可表达为分配比(DR)的形式。这一比例给出如何在平衡的两相体系内在水相(例如含水混合物)和有机相(例如有机液体)之间分配化合物的指示。分配比可定义为在有机相内溶解的羧酸浓度([羧酸]_{有机})相对于在水中溶解的羧酸浓度([羧酸]_水)的比例,条件是这两种相彼此处于平衡:

[0036] $DR = [\text{羧酸}]_{\text{有机}} / [\text{羧酸}]_{\text{水}} \quad (1)$

[0037] 根据式(1)可得出结论:分配比越高,则越多的羧酸将溶解在有机相内。

[0038] 分配比取决于许多变量,其中包括有机相和水相的温度和特定组成。例如,已溶解的氯化镁在含水混合物内的浓度以及所使用的溶剂类型将影响分配比。在正向萃取过程中,羧酸应当优选更好地溶解在有机溶剂中而不是水中。因此,在正向萃取中的分配比应当尽可能高。特别地,在正向萃取过程中高的分配比是所需的,因为当这一废液不可能被再加工和/或再次再循环回到该工艺中或者用于其它目的且应当被弃置时,仍然存在于废液内的任何羧酸将直接导致总的羧酸产率下降。在正向萃取过程中的分配比高的情况下,将损失相对少的羧酸,这是因为大多数羧酸将溶解在有机液体内。

[0039] 在正向萃取中的DR,也表示为D_{FE},优选为至少0.1,更尤其至少0.4,仍更尤其至少0.8。

[0040] 在反向萃取过程中,适用相反的情况。羧酸应当优选更好地溶解在水相内而不是有机液体内。在反向萃取中的DR,也表示为D_{BE},优选最多0.5,更尤其最多0.3,仍更尤其最多0.1。

[0041] 若正向萃取的分配比高于反向萃取的分配比,则这将造成浓缩效果,其中在反向萃取之后获得的羧酸水溶液比在正向萃取中用作起始材料的含水混合物具有更高的羧酸浓度。为了实现浓缩效果,优选D_{FE}与D_{BE}之比为至少1.1,更尤其至少2。D_{FE}与D_{BE}之比通常不高于10。

[0042] 本发明的方法包括提供含羧酸和已溶解的氯化镁的含水混合物的步骤。该含水混合物是要用有机液体萃取的混合物。

[0043] 该含水混合物优选是水溶液,因为当不存在固体物质时可更加容易地进行萃取。

可将这一溶液称为原料水溶液。尽管如此,但在含水混合物内存在固体物质在一定程度上是可能的,这取决于所使用的设备,这对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,该含水混合物还可以是悬浮液。可存在于这一悬浮液内的固体物质的实例是固体形式的羧酸、未溶解的氯化镁和不可溶的杂质。

[0044] 在该含水混合物内存在的羧酸含量优选尽可能高。取决于酸的溶解度,基于该含水混合物的总重量,该含水混合物可包括例如至少5wt%,优选至少10wt%,更优选至少15wt%的羧酸。可用羧酸饱和该含水混合物内存在的水。该含水混合物可包括固体形式的羧酸,但优选固体含量尽可能低,因为固体可引起更加有挑战性的萃取和相分离。确定能处理固体的可商购的萃取设备的类型在本领域技术人员的范围内。因此,在该含水混合物内的羧酸含量可以较高,但优选等于或低于含水混合物内羧酸的溶解度。优选地,在含水混合物内存在的大于99wt.%的羧酸为已溶解形式。

[0045] 在一个实施方案中,含水混合物的pH等于或低于2,通常pH低于1,例如pH为0-1。优选pH相对低,以确保羧酸在混合物内以酸性形式存在,从而允许萃取。

[0046] 该含水混合物可进一步包括杂质,尤其源自于发酵工艺的杂质。这些杂质在含水混合物内可以是可溶或者不可溶的。溶解的杂质的实例是糖类、蛋白质类和盐。不可溶的生物物质(例如微生物)和不可溶的盐是不可溶杂质的实例。这些杂质通常可全部存在于发酵液内。

[0047] 在某些实施方案中,可优选羧酸在水中具有的溶解度高于氯化镁,其中溶解度定义为在20℃下在100g水中可溶解的化合物的最大重量值。因此,与溶解的氯化镁量相比,可在含水混合物内溶解较大量的羧酸而没有出现氯化镁或羧酸沉淀。例如,在MgCl₂用作已溶解的氯化镁的情况下,在20℃下羧酸在水中具有的溶解度优选大于60g/100g水,优选大于80g/100g,甚至更优选100g/100。

[0048] 在根据本发明的方法中,通过使以上讨论的含水混合物与含选自C5+酮类的有机溶剂的有机液体接触,对它进行萃取步骤,从而获得有机羧酸溶液和含氯化镁的含水废液。在这一正向萃取中,通过将羧酸溶解在第一有机液体内,将羧酸与含水混合物内存在的杂质分离。杂质将保留在含水混合物内。

[0049] 优选地,有机液体包括至少90wt%,优选至少95wt%,更优选至少99wt%的有机溶剂。在一个实施方案中,有机液体是有机溶剂。通常,少量的水可存在于第一有机液体内,尤其当该液体(部分地)包括在萃取之后来自再循环步骤的再循环的有机溶剂时。有机溶剂选自C5+酮类。C5+代表具有至少5个碳原子的酮类。

[0050] 已发现,在根据本发明的方法中特定的溶剂化合物显示出良好的性能,尤其就终产物的纯度或纯化能力来说,和就提供到热分解步骤的废液的组成来说。在一些实施方案中,使用这一溶剂与出现浓缩效果有关,其中在终产物内酸的浓度高于起始混合物内酸的浓度。选择合适的有机溶剂可有助于在正向萃取过程中建立高的分配比。在该情况下,仅相对少量的羧酸将损失在含水废液内。

[0051] 在本发明中,优选使用C5-C8酮类。还可使用混合物。不那么优选使用C9+酮类,因为这些化合物可导致终产物内更多的污染物。已发现使用甲基异丁基酮(MIBK)是尤其具有吸引力的。

[0052] 在本发明的方法中的萃取步骤不需要使用萃取剂,例如胺类。事实上,在有机溶剂

中使用萃取剂通常是不需要的。萃取剂是与待萃取的化合物(在这一情况下为羧酸)形成络合物的化合物。然而,络合物的形成(在正向萃取过程中)和分解(breakage)将需要相对大量的能量,使得需要正向和反向萃取之间的温差会比所需的大。因此,有机液体优选不包括或者基本上不包括萃取剂,尤其是不包括或者基本上不包括胺萃取剂。因此,在本发明的方法中羧酸优选以其中性酸性形式被萃取,而不是以盐或络合物形式被萃取。

[0053] 有机液体优选基本上不含胺类、醚类和醇类,这意味着这些化合物若存在的话,则各自以小于2wt%、优选小于1wt%、更优选小于0.5wt%的含量存在,以有机液体的重量计算。

[0054] 通过下述考虑因素决定在正向萃取中所使用的有机液体与含水混合物之比。一方面,若有机液体的用量相对高,则以被萃取到有机液体内的含水混合物内的酸的百分比表示的萃取效率将是高的。另一方面,将不得不使用大量的有机液体。相反,若有机液体的用量相对低,则需要较少的有机液体,但萃取效率将下降。

[0055] 关于这一点,以上定义的分配比(DR)可给出指导。

[0056] 在一个实施方案中,在正向萃取中所使用的有机液体用量范围可以是含水混合物用量的0.5/DR-1.5/DR倍。

[0057] 对于正向萃取来说,使用含水混合物用量的0.5/DR-0.8/DR倍的有机液体用量可以是减少所使用的溶剂量所需的,且将有助于增加终产物内的酸浓度。然而,在这一情况下,萃取步骤的产率将小于99%。

[0058] 对于正向萃取来说,使用含水混合物用量的1.3/DR-1.5/DR倍的有机液体用量可以导致超过99%的萃取产率,但可导致在终产物内酸的浓度下降。对于正向萃取来说,使用含水混合物用量的0.8/DR-1.3/DR倍范围内和尤其是1.0/DR-1.2/DR倍范围内的有机液体用量是所最需要的,因为在这一范围内,可获得产物内酸的优化浓度和超过99%的萃取产率。本文中所使用的萃取产率是指在正向萃取过程中被萃取到有机液体内的羧酸的重量百分比。

[0059] 通常通过使含水混合物与第一有机液体接触来进行正向萃取,从而获得有机羧酸溶液和包含氯化镁的含水废液。优选地,萃取是逆流萃取,即使用逆流的流使含水混合物和有机液体彼此接触。在这一配置中,尤其就产率来说,可获得羧酸到有机液体内的非常有效的萃取。

[0060] 优选在萃取柱内进行萃取。在所使用的有机溶剂具有比水低的密度的情况下(例如在MIBK情况下),优选将有机溶剂供给到柱底部,同时在柱顶部供给含水混合物。因此将形成两种相:包含有机溶剂的上部相和包括含水混合物的下部相。在两种相的界面处,在含水混合物内存在的任何生物质和/或其它固体物质将累积。如上所述,生物质不会引起乳化,因为在该含水混合物内存在盐。通过在柱底部供给有机溶剂,有机溶剂将向上移动穿过含水混合物,从而萃取羧酸并形成有机羧酸溶液。在柱底部可获得含水废液,通常为盐的水溶液形式,所述溶液包括氯化镁。

[0061] 可在20-100℃的温度下,优选在30-80℃的温度下,例如在40-60℃的温度下进行正向萃取。为了实现正向萃取所需的温度,可在正向萃取之前加热含水混合物和/或有机液体。如上所述,就有机溶剂在水中的溶解度下降来说,在20-100℃范围内的较高温度是有利的。另外,分配比可随温度增加而增加,和/或可导致产物内的羧酸浓度增加。鉴于酸性含水

混合物可能的腐蚀状况,高于60℃的温度可能是不利的。然而,例如可通过使用塑料或玻璃衬里的萃取设备来避免腐蚀。

[0062] 在正向萃取中形成的含水废液包括氯化镁。该含水废液通常以盐的水溶液形式获得,所述溶液包括氯化镁。这一溶液相对纯,因为不可溶的杂质在萃取过程中通常保留在水/有机界面的界面处。

[0063] 为了防止从该体系中损失酸,优选在废液内多羧酸的浓度尽可能低。在一个实施方案中,在废液内的多羧酸浓度低于1wt%,尤其低于0.5wt%,更尤其低于0.1wt%。

[0064] 已发现,使用根据本发明方法的萃取允许获得这些非常低的酸损失。为了防止从该体系中损失溶剂和为了防止在进一步的处理中的问题,尤其当使用热分解步骤时,优选废液内的溶剂浓度尽可能低。在一个实施方案中,在废液内的溶剂浓度低于1wt%,尤其低于0.5wt%,更尤其低于0.2wt%,和优选低于0.1wt%。已发现,使用根据本发明的方法的萃取允许获得这些非常低的溶剂损失。

[0065] 优选在正向萃取之后,在体系内存在的至少80%、尤其至少90%、优选至少95%、更优选至少98%、仍然更优选至少99%的酸在有机相内。

[0066] 优选在正向萃取之后,在体系内存在的至少90%、优选至少95%、更优选至少98%、尤其至少99%的氯化镁存在于含水废液内。

[0067] 随后对有机羧酸溶液进行反向萃取步骤。任选地,对在正向萃取中获得的有机羧酸溶液进行中间洗涤步骤,以除去在有机羧酸溶液内存在的任何杂质。这些杂质通常从含水混合物中夹带而来,例如氯离子或金属离子。在这一洗涤步骤中,使有机羧酸溶液与洗液接触。这一步骤可减少终产物即羧酸水溶液内杂质例如氯离子和/或金属离子的量。

[0068] 除去这些离子可进一步防止腐蚀问题。洗液通常是含水液体。在一个实施方案中,在反向萃取中以产物形式形成的一部分羧酸水溶液用作洗液。在这一实施方案中,产物全部羧酸水溶液的小部分例如0.5-5wt%、尤其0.5-2wt%可用于洗涤。随后可将洗液再循环回到含水混合物中,在此将对它再次进行正向萃取。应当注意,在洗涤过程中不从有机液体中除去太多的酸,因为这将有害地影响终产物内的羧酸浓度。确定合适的洗涤条件在本领域技术人员的范围内。

[0069] 任选地在洗涤之后,将在正向萃取中形成的有机羧酸溶液反向萃取到含水液体内,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体。在本文中可将这一步骤称为第二萃取或反向萃取。反向萃取导致具有比初始含水混合物高的纯度和尤其低的盐浓度的羧酸水溶液。此外,在本发明的一些实施方案中,如上所述,本发明的产物羧酸水溶液具有比含水混合物高的羧酸浓度。

[0070] 通过下述考虑因素决定在反向萃取中所使用的含水液体与有机酸溶液之比。一方面,若含水液体量相对高,则以被萃取到含水液体内的有机酸溶液内的酸的百分比表示的萃取效率将是高的。另一方面,将不得不使用大量的含水液体,并且在终产物内羧酸的浓度将下降。相反,若含水液体的用量相对低,则终产物内的羧酸浓度将得到改进,但萃取效率将下降。

[0071] 在该反向萃取中所使用的含水液体与有机酸溶液之比的合适数值可从以上定义的分配比(DR)获得。在一个实施方案中,在该反向萃取中所使用的含水液体用量是有机羧酸溶液用量的 $0.5 \times DR - 1.5 \times DR$ 倍。

[0072] 为了在终产物内获得高的羧酸浓度,对于反向萃取来说,使用范围为有机羧酸溶液用量的 $0.5*DR-0.8*DR$ 倍的含水液体用量可能是所需的。然而,反向萃取步骤的产率在这一情况下可能小于99%产率。对于反向萃取来说,使用范围为有机羧酸溶液用量的 $1.3*DR-1.5*DR$ 倍的含水液体用量可导致超过99%的反向萃取产率,但通常导致终产物内羧酸浓度下降。使用范围为有机羧酸溶液用量的 $0.8*DR-1.3*DR$ 倍和尤其是范围为 $1.0*DR-1.2*DR$ 倍的含水液体用量是所最需要的,因为在这一范围内,可获得产物内优化的酸浓度和超过99%的萃取产率。本文中所使用的反向萃取产率是指在反向萃取过程中被萃取到含水液体内的羧酸的重量百分比。

[0073] 通常通过使有机羧酸溶液与含水液体接触来进行反向萃取,从而获得羧酸水溶液和第二有机液体。羧酸水溶液是产物溶液。若期望如此,则任选地在进行纯化步骤之后,可将第二有机液体全部或者部分作为第一有机液体再循环到正向萃取中。优选地,萃取是逆流萃取。在这一配置中,尤其就产率来说,可实现羧酸到含水液体内的非常有效的萃取。

[0074] 优选在萃取柱内进行萃取。在所使用的有机溶剂具有比水低的密度的情况下,优选在柱顶部供给含水液体,同时在柱底部供给有机羧酸溶液。因此将形成两种相:含有机溶剂的上部相和包括含水液体的下部相。通过在柱顶部供给含水液体,则它将向下移动穿过有机羧酸溶液,从而萃取羧酸并形成羧酸水溶液。然后可在柱底部回收羧酸水溶液。

[0075] 要注意,考虑在正向萃取之后从有机羧酸溶液中蒸发有机溶剂,从而直接获得羧酸。然而,当根据本发明使用反向萃取时,获得更好的结果。反向萃取导致较少的杂质和更加能量有效的工艺。

[0076] 可在 $20-100^{\circ}\text{C}$ 的温度下,优选在等于或低于 80°C 的温度下,更优选在等于或低于 60°C 的温度下进行反向萃取。由于与冷却有关的能量成本,优选在高于 0°C 的温度、优选至少 10°C 的温度下进行反向萃取。温度等于或接近于正向萃取中的温度对于反向萃取来说是尤其优选的。这可节能,因为在萃取工艺中在不同流之间需要较少的加热和/或冷却。因此,在一个实施方案中,在正向萃取进行时的温度的 10°C 以内、例如 5°C 以内的温度下进行反向萃取。在本文中还将正向和反向萃取中使用类似的温度称为等温条件。正向萃取和反向萃取可在大致相同的温度下进行,例如使用小于 5°C 的正向和反向萃取温差。

[0077] 在一个实施方案中,与到含水液体内的萃取(反向萃取)相比,在更低温度下进行到有机液体内的萃取(正向萃取)。还将这一萃取方法称为规则温度摆动(swing)萃取。在这一情况下,在反向萃取过程中的温度比正向萃取中的温度高 $5-45^{\circ}\text{C}$,例如 $10-20^{\circ}\text{C}$ 。

[0078] 在另一实施方案中,与到含水液体内的萃取(反向萃取)相比,在更高温度下进行到有机液体内的萃取(正向萃取)。这一萃取方法可表示为反向温度摆动萃取。在反向温度摆动萃取中,在这一情况下可在比正向萃取进行时的温度低 $10-50^{\circ}\text{C}$ 或 $20-30^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行反向萃取步骤。已发现,在反向温度摆动模式中操作萃取可导致产物内酸的浓度增加。

[0079] 在一个实施方案中,在根据本发明的方法中使用换热器使有机羧酸溶液与第二有机液体热接触。当在不同温度下进行正向和反向萃取时,这是有利的。

[0080] 已发现,在本发明的一些实施方案中,在根据本发明进行的反向萃取之后获得的羧酸水溶液具有比供给到正向萃取中的含水混合物高的羧酸浓度。

[0081] 不管这一效果是否出现,并且如果这样的话,其程度尤其取决于酸的性质、在正向萃取中所使用的有机液体和含水混合物之比、在反向萃取中所使用的含水液体和有机羧酸

溶液之比、萃取步骤进行时的温度、所使用的有机液体的类型和在含水混合物内存在的已溶解的氯化镁量。

[0082] 此外,优选选择工艺条件,其方式使得获得高的萃取产率。关于这一点,优选在正向萃取中所使用的有机液体的重量用量是含水混合物的重量用量的 $1.0/DR-1.2/DR$ 倍,而在反向萃取中所使用的含水液体的重量用量是有机羧酸溶液的重量用量的 $1.0*DR-1.2*DR$ 倍。甚至更优选的是,在正向萃取中所使用的有机液体的重量用量是含水混合物的重量用量的 $1.1/DR-1.2/DR$ 倍,而在反向萃取中所使用的含水液体的重量用量是有机羧酸溶液的重量用量的 $1.1*DR-1.2*DR$ 倍。当另外与 $50-60^{\circ}\text{C}$ 的正向萃取温度和至少 $10\text{wt.}\%$ 的已溶解氯化镁浓度结合时,基于在含水混合物内存在的水和已溶解的材料的总量,这些重量比导致尤其良好的浓缩效果。在这一情况下,所使用的有机液体优选是酮,更优选MIBK。在这一情况下,优选在 $20-60^{\circ}\text{C}$ 下、更优选在 $50-60^{\circ}\text{C}$ 下进行反向萃取。基于在含水混合物内存在的水和已溶解的材料的总量,当使用至少 $15\text{wt}\%$ 而不是至少 $10\text{wt}\%$ 的氯化镁浓度时,获得甚至更加良好的浓缩效果。

[0083] 因此,下述的参数结合可导致尤其良好的浓缩效果且可同时导致良好的萃取产率:

[0084] -基于在含水混合物内存在的水和已溶解的材料的总量,至少 $10\text{wt}\%$ 的氯化镁浓度;

[0085] - $30-60^{\circ}\text{C}$ 、尤其是 $50-60^{\circ}\text{C}$ 的正向萃取温度;

[0086] - $20-60^{\circ}\text{C}$ 的反向萃取温度;

[0087] -在正向萃取中所使用的有机液体的重量用量是含水混合物的重量用量的 $1.1/DR-1.2/DR$ 倍;

[0088] -在反向萃取中所使用的含水液体的重量用量是有机羧酸溶液重量用量的 $1.1*DR-1.2*DR$ 倍;

[0089] -有机液体是酮,优选MIBK。

[0090] 基于在含水混合物内存在的水和已溶解的材料的总量,当使用至少 $15\text{wt.}\%$ 的氯化镁浓度时,上述组合作用甚至更好。

[0091] 本发明的方法的总产率取决于正向萃取的萃取产率和反向萃取的萃取产率。

[0092] 可通过采用逆流流进行正向萃取(同样参见上面),增加正向萃取的产率。可在一个或更多个容器(例如混合器或沉降器)内进行这种逆流萃取。可通过增加容器的尺寸和/或数量来增加萃取步骤的产率。当使用多于一个容器时,可将容器彼此串联连接。在这一情况下,第二或另外的容器进一步萃取在前一容器内萃取之后获得的含水液体。然而,优选在足够大以获得所需高产率(通常高于 99%)的一个容器(例如萃取柱)内进行正向萃取。例如,具有高度为 $10-20$ 米的大萃取柱在本领域中是已知的。本领域技术人员将能调节容器的尺寸和/或数量,以获得大于或等于 99% 的产率。

[0093] 可以与以上针对正向萃取所述的相同方式增加反向萃取的产率。在使用多于一个容器的情况下,第二或另外的容器进一步萃取在前一容器内萃取之后获得的有机液体。

[0094] 如果期望如此,则本发明的方法可进一步包括通过蒸发水来浓缩产物羧酸水溶液的步骤。在这一步骤中蒸发水可以通过再利用它作为反向萃取中的含水液体而得到再循环。对于产物羧酸水溶液来说,可包括少量有机溶剂和来自萃取步骤的残留物,若存在的

话,则基于羧酸水溶液的总量,例如数量级为0.1-3wt. %。在其中进行蒸发步骤的情况下,在浓缩步骤中也通常蒸发有机溶剂,常常通过水的汽提效应得到增强。

[0095] 如上所述,在反向萃取中获得的第二有机液体可通过再利用它作为在正向萃取中的第一有机液体而得到再循环。

[0096] 在根据本发明的方法中,在至少300℃的温度下对在正向萃取中获得的包括氯化镁的含水废液进行热分解步骤,从而形成氧化镁和HCl。

[0097] 在本发明的一个优选实施方案中,将氧化镁和/或HCl至少部分再循环到羧酸制备工艺的其它阶段中。更具体地,优选以MgO形式或者在例如通过使氧化镁与水接触以获得氢氧化镁浆液而转化成氢氧化镁之后,将氧化镁至少部分再循环到发酵步骤中。

[0098] 优选将来自热分解步骤的HCl至少部分再循环到酸化步骤中。在一个实施方案中,在热分解之中或之后将HCl溶解在水中,从而获得HCl溶液。在另一实施方案中,以气体形式将源自于热分解步骤的HCl提供到酸化步骤中。

[0099] 在本发明的一个优选实施方案中,含羧酸和至少5wt %已溶解的氯化镁的含水混合物由下述步骤获得:

[0100] -对碳源进行发酵步骤以形成羧酸,所述发酵步骤包括下述步骤:通过发酵液内的微生物将碳源发酵以形成羧酸,和通过添加选自氧化镁和氢氧化镁中的镁碱中和至少一部分羧酸,从而获得羧酸镁,

[0101] -对羧酸镁进行酸化步骤,其中使羧酸镁与HCl在含水环境内接触,以形成包括羧酸和氯化镁的含水混合物。

[0102] 在第一步中,对碳源进行发酵步骤以形成羧酸,所述发酵步骤包括下述步骤:通过发酵液内的微生物将碳源发酵以形成羧酸,和通过添加选自氧化镁和氢氧化镁中的镁碱中和至少一部分羧酸,从而获得羧酸镁。

[0103] 制造羧酸的发酵工艺在本领域中是已知的,且此处不需要进一步的阐述。取决于待生产的所需酸、可获得的碳源和微生物,本领域技术人员利用他的普通技术知识选择合适的发酵工艺在他的范围以内。

[0104] 发酵工艺的产物是发酵液,它是包括羧酸镁、生物质和任选地其它组分例如杂质(如糖类、蛋白质类和盐)的含水液体。

[0105] 如果期望如此的话,则在进一步的处理之前,可对发酵液进行生物质除去步骤,例如过滤步骤。对于改进产物品质来说,这通常是优选的。取决于所生产的羧酸,另一中间步骤可以是在生物质除去之前、之中或同时从发酵液中分离固体反应产物例如羧酸镁,和任选地对羧酸镁进行洗涤步骤。

[0106] 取决于所生产的羧酸,另一中间步骤可以是在酸化之前对发酵液进行浓缩步骤,以增加羧酸镁在组合物内的浓度。可在生物质除去之前、之中或同时进行这一步骤。

[0107] 可视需要进行其它中间步骤例如纯化步骤,这对本领域技术人员来说是显而易见的。

[0108] 在根据本发明的方法中的下一步是对羧酸镁进行酸化步骤,有时也表示为酸化作用(acidification)步骤,其中使羧酸镁与HCl在含水环境中接触,以形成含羧酸和氯化镁的含水混合物。

[0109] 存在在其中可实施这一步骤的各种方式。通常通过使羧酸盐与酸性HCl溶液接触

来进行酸化作用步骤。

[0110] 然而,在一些实施方案中,还可使羧酸盐与气态HCl接触。

[0111] 羧酸盐可以是固体和/或已溶解形式。在一个实施方案中,以固体形式提供羧酸盐。在这一情况下,通过使羧酸盐与酸性溶液接触来进行酸化作用步骤。由固体形式的羧酸盐制备含水混合物的优点是可因此获得非常高的羧酸浓度,例如至少15wt.%、尤其至少25%,至多例如50wt.%或者例如40wt.%的浓度。

[0112] 羧酸盐还可以是已溶解形式,通常作为水溶液的一部分。在这一情况下,可通过使羧酸盐与酸性溶液或酸性气体接触来进行酸化作用步骤。

[0113] 还可在羧酸和羧酸盐的混合物上进行酸化作用步骤。例如可以在低pH发酵中获得这一混合物。该混合物例如可以是含水悬浮液。

[0114] 当通过使羧酸盐与酸性HCl溶液接触来进行羧酸盐的酸化作用时,优选具有尽可能高的酸浓度。这一高的酸浓度将导致具有高羧酸浓度的含水混合物,这是所需的。因此基于酸性溶液的总重量,酸性溶液包括至少5wt.%,更优选至少10wt.%,和甚至更优选至少20wt.%的酸。

[0115] 通常通过使用过量的酸进行酸化作用。过量优选少,使得所得含水混合物不是高度酸性的,从进一步处理这一混合物的角度看,高度酸性可能不是所需的。例如,所使用的过量的酸可以使得所得含水混合物的pH等于或低于2,优选pH为0-1。

[0116] 在使用气态HCl的情况下,可通过使气态HCl与羧酸盐溶液或悬浮液接触,从而进行接触。特别地,可以将HCl吹过该溶液或悬浮液。

[0117] 优选地,在小于或等于75℃的温度下进行酸化。在更高温度下,使设备适应在高温下的酸性环境的苛刻条件变得不经济。

[0118] 在酸化作用过程中,优选没有出现羧酸沉淀。在本发明的一个实施方案中,优选在酸化作用步骤中形成的羧酸具有比在酸化作用步骤中形成的盐更高的溶解度。这可防止或者至少减少在酸化作用步骤过程中羧酸沉淀的几率。在会发生沉淀的情况下,盐将首先沉淀。例如,当在酸化作用步骤内形成MgCl₂时,在20℃下羧酸在水中的溶解度优选高于60g/100g水。

[0119] 在根据本发明的方法的酸化步骤中所使用的HCl至少部分源自于以下所述的热分解步骤。优选地,至少80%、更尤其至少90%、更尤其至少95%的HCl源自于热分解步骤。

[0120] 如果期望如此的话,则在酸化作用之后和在萃取之前,例如可通过过滤从该含水混合物中除去任何固体材料。在含水混合物内存在固体材料在萃取过程中不是所需的。

[0121] 正如上面更加详细地描述的,在包含至少5wt%氯化镁的含水介质上进行萃取步骤。若从酸化步骤中获得的产物没有满足这一需要,则可采取各种措施。在一个实施方案中,添加氯化镁直到达到所需的浓度。在另一实施方案中,通过除去水来进行浓缩步骤,以增加氯化镁的浓度。可在酸化作用之后、萃取之前,将含水混合物浓缩到最多氯化镁和羧酸溶解度的浓度,尤其到已溶解的氯化镁的所需浓度,这将在下文更加详细地描述。在浓缩过程中,优选不应当或者基本上不应当发生羧酸或氯化镁沉淀。

[0122] 因此,根据本发明的一体化方法提供一种方法,其中将废物材料再循环并且其中因此产生相对少的废物。进一步地,产物羧酸溶液具有良好的性能,并且可以以HSE-可接受的方式进行热分解步骤而不需要额外装置。

[0123] 本发明的方法优选是连续法,然而,它还可按照批次法进行。

[0124] 图1阐述了本发明的一个优选实施方案。本发明绝不限制于本文公开的内容。

[0125] 在图1中,在含碳源和微生物的发酵反应器(1)内进行发酵工艺。通过没有示出的管线将原料和营养物提供到反应器中。在发酵反应器中形成羧酸。为了防止pH下降,通过管线(19)添加氢氧化镁作为中和剂,以将羧酸转化成羧酸镁。通过管线(2)从该反应器中抽取发酵液,并将其提供到生物质分离单元(3)(例如它是过滤单元)中。通过管线(4)除去含生物物质的部分,并通过管线(5)将所得含羧酸镁的液体提供到酸化单元(6)中,在此使用通过管线(17)提供的HCl对它进行酸化步骤。在其中羧酸镁在含水介质内的情况下,如在本文中提供的情况下,HCl可以是气态形式或者通过在水中的吸收步骤(未示出)获得的水溶液形式。在羧酸镁为固体形式的情况下,例如在进行了中间蒸发步骤的情况下,通常以水溶液形式提供HCl。酸化的液体是包括羧酸和氯化镁的含水混合物。如果如此期望这样的话,则可对它进行浓缩步骤(未示出),以将氯化镁的浓度增加到所需值。提供额外的氯化镁也是可能的。

[0126] 通过管线(7)将包括羧酸和至少5wt%已溶解的氯化镁的含水混合物提供到萃取反应器(8)中,在此使它与通过管线(12)提供的有机液体接触。从萃取反应器(8)中抽取包括在有机液体内的羧酸的流(9)。还从萃取反应器(8)中抽取含水废液(13)。将含在有机液体内的羧酸的流(9)提供到反向萃取反应器(10)中,在此使它与通过管线(15)提供的含水液体接触。通过管线(11)抽取产物羧酸水溶液。任选地在中间纯化步骤(未示出)之后,通过管线(12)抽取有机液体并将其再循环到萃取反应器(8)中。

[0127] 将含氯化镁的含水废液(13)提供到热分解单元(14)中,在此在至少300℃的温度下对它进行热分解步骤,从而用所得的水将氯化镁分解成氧化镁和HCl。通过管线(20)除去水。通过管线(17)除去HCl,并要么直接以气态形式要么采用在水中的中间吸收步骤形成水溶液,将其至少部分提供到酸化单元(6)中。通过管线(16)抽取氧化镁并将其再循环到发酵反应器(1)中,在此情况下借助水合单元(18)(在此氧化镁与水反应形成氢氧化镁)将氢氧化镁通过管线(19)提供到发酵反应器中。

[0128] 要注意,本说明书描述了许多处理步骤。明确的意图是可视需要组合本文所描述的处理步骤。

[0129] 通过下述实施例阐述本发明,本发明不限于此或由此受到限制。

[0130] 实施例1:MIBK和异戊醇的比较

[0131] 进行这一实验以比较与2-羟基丁酸原料溶液(通过向720g水中添加340g结晶羟基丁酸并混合至完全溶解来制备)接触的两种溶剂即MIBK和异戊醇的稳定性。如此制备的原料溶液包括32wt%羟基丁酸。对于每一溶剂来说,用20g溶剂和20g羟基丁酸原料溶液填充密闭的玻璃反应器,将其放入烘箱内以维持60℃的温度并连续摇动。在3小时、24小时(1天)和168小时(1周)之后,终止摇动1小时以允许各相沉降,从溶剂顶层取样品,并通过气相色谱法分析溶剂顶层的组成。结果表明,即使在168小时之后,也没能检测到MIBK纯度的变化,而在异戊醇的情况下,在3小时之后形成14.3面积%的羟基丁酸异戊酯。在24小时和168小时的样品内,发现羟基丁酸异戊酯浓度进一步增加到21.5面积%。

[0132] 这一实施例表明,当醇类例如异戊醇用作有机萃取溶剂时形成了羟基丁酸的酯,而酮类例如MIBK是稳定的有机溶剂。可得出结论:不稳定的有机溶剂例如醇类不适合作为

萃取溶剂,并且稳定的有机溶剂例如酮类是合适的萃取溶剂。应当注意,关于这一点,所形成的酯将终止在产物羧酸溶液内,且难以从中除去。

[0133] 实施例2:已溶解的盐浓度和温度对溶剂溶解度的影响

[0134] 将50g有机溶剂添加至100g具有特定MgCl₂浓度的水溶液中,并在充足的速度下在特定温度下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。通过气相色谱法测定在这一样品内的溶剂浓度。针对三种不同的MgCl₂浓度(0、15和30wt%)并且针对MIBK还在两种不同的温度(20℃和60℃)下进行实验。在表2.1和2.2中示出了结果。

[0135] 表2.1

MgCl ₂ (wt%)	MIBK 溶解度 (wt%)	
	20℃	60℃
0	1.8	1.4
15	0.48	0.20
30	0.17	0.11

[0137] 表2.1表明添加盐显著降低MIBK有机溶剂在水相中的溶解度。可得出结论:在羧酸萃取之后,盐的存在显著降低在水相内有机溶剂的损失。

[0138] 表2.2

MgCl ₂ (wt%)	MIBK 溶解度 (wt%) 20℃		
	MIBK	异戊醇	二异丙基醚
0	1.8	2.8	1.0
15	0.5	1.5	0.4
30	0.1	0.6	0.7

[0140] 表2.2表明异戊醇在氯化镁溶液内的溶解度显著高于MIBK,从而导致更大的溶剂损失。对于二异丙基醚来说,在高的盐浓度下溶剂在盐溶液内的溶解度增加,从而导致高的溶剂损失。因此,与MIBK相比,对于二异丙基醚和对于异戊醇二者来说,更多的溶剂将保留在将提供到热分解单元的盐溶液内。

[0141] 实施例3:不同类型酸的萃取

[0142] 对于羟基乙酸、3-羟基丙酸和2-羟基丁酸施加下述通用工序。制备含酸和氯化镁的原料溶液。搅拌该溶液过夜。

[0143] 混合1000g这一原料溶液与约100g作为溶剂的甲基异丁基酮,并在20℃下搅拌最短15分钟。将该混合物转移到分液漏斗中,在此使各相分离。取这两种相的样品用于分析。然后混合约100g有机相与10g纯水,并在20℃下搅拌最短15分钟。随后,再次将全部混合物转移到分液漏斗中,使各相静置以分离并取两种相的样品。分析样品的酸含量。在表3.1中呈现了结果。

[0144] 表3.1

[0145]

实施例	酸类型	原料内的 wt%酸	原料内的 wt%MgCl ₂	产物内的 wt%酸
3.1	羟基乙酸	15	9	7.5
	羟基乙酸	23	15	15
3.2	3-羟基丙酸	8	5	4
	3-羟基丙酸	27	15	21
3.3	2-羟基丁酸	13	7	15
	2-羟基丁酸	34	15	21

[0146] 实施例4:从酸产物中除去溶剂

[0147] 通过向700g结晶乳酸在924g水内的溶液中添加六水合氯化镁(790g)并混合至完全溶解,制备了2-羟基丁酸的原料溶液(含水混合物)。如此制备的原料溶液包括34wt%的2-羟基丁酸和15wt%氯化镁。

[0148] 根据下述工序,在正向萃取中施加两种溶剂,即根据本发明的MIBK和没有根据本发明的三辛胺。在正向萃取中,在20℃下以1:10的基于重量的溶剂:原料比例使以上所述的原料溶液与溶剂接触。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并将加载有2-羟基丁酸的溶剂层与贫2-羟基丁酸的水溶液分离。在反向萃取中,在20℃下以1:10的基于重量溶剂:水比例使这一加载有2-羟基丁酸的溶剂层与水接触。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。

[0149] 作为最后的步骤,通过供给到填充大气的汽提柱内并蒸发50%(重量基础)蒸汽形式的加载有溶剂的产品,从底部水相中除去溶剂残留物。通过气相色谱法测定在产物水溶液内的残留溶剂浓度。在表4.1中概述了结果。

[0150] 表4.1

[0151]

溶剂	在含水产物内的 2-羟基丁酸 (wt. %)	在汽提之前的 溶剂残留物 (mg/kg)	在汽提之后的 溶剂残留物 (mg/kg)
MIBK	22	24000	0.6
三辛胺	15	9	20

[0152] 这一实施例表明,通过用原位形成的蒸汽汽提可容易地除去MIBK到非常低的水水平,而胺类无法从产物中除去,但是由于它们的低挥发性和夹带在蒸汽内因而甚至被浓缩。

[0153] 实施例5:在存在已溶解的盐下的萃取乳酸

[0154] 通过向700g结晶乳酸在924g水中的溶液内添加六水合氯化镁(790g)并混合至完全溶解,制备了乳酸原料溶液(含水混合物)。如此制备的原料溶液包括29wt%乳酸和15.3wt%氯化镁。

[0155] 在正向萃取中,将100g用量的MIBK添加至1000g乳酸原料溶液(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并将加载有乳酸的MIBK层与贫乳酸的水溶液相分离。在反向萃取中,将4.7g水添加至46.9g这一加载有乳酸的MIBK层(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。在这一样品内乳酸的浓度为34.8wt%(借助电位滴定法测定)。

[0156] 这一实施例表明,在正向萃取中存在已溶解的氯化镁盐使乳酸浓度从原料溶液内的29wt%增加到反向萃取之后水溶液内的34.8wt%。

[0157] 在萃取之后对溶液进行蒸发步骤的情况下,与在反向萃取之后从实施例1中不具有已溶解的氯化镁的原料溶液中获得的水溶液相比,来自反向萃取的水溶液内增加的乳酸浓度因此会将需要从乳酸产物中蒸发的水量降低到1/2。

[0158] 实施例6:规则温度摆动乳酸萃取

[0159] 在正向萃取中,将100g用量的MIBK加入到1000g如以上实施例2中制备的乳酸原料溶液(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并将加载有乳酸的MIBK层与贫乳酸的水溶液分离。在反向萃取中,将6.9g水添加至67.2g这一加载有乳酸的MIBK层(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在60℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。在这一样品内乳酸的浓度为36.2wt%(借助电位滴定法测定)。

[0160] 这一实施例表明,与在实施例2中施加的等温条件相比,在反向萃取中施加已溶解的氯化镁和较高的温度的组合会得到在反向萃取之后水溶液内36.2wt%的增加的乳酸浓度。可得出结论:在反向萃取中施加增加的温度是在萃取过程中进一步浓缩乳酸的有效方式。

[0161] 实施例7:反向温度摆动乳酸萃取

[0162] 在正向萃取中,将100g用量的MIBK加入到997g如实施例2中制备的乳酸原料溶液(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在60℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并将加载有乳酸的MIBK层与贫乳酸的水溶液分离。在反向萃取中,将5.8g水添加至58g这一加载有乳酸的MIBK层(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在20℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。在这一样品中乳酸的浓度为37.1wt%(借助电位滴定法测定)。

[0163] 这一实施例表明,与在实施例2中施加的等温条件相比,在正向萃取中施加已溶解的氯化镁和较高温度的组合得到在反向萃取之后水溶液内37.1wt%的增加的乳酸浓度。可得出结论:在正向萃取中施加增加的温度是在萃取过程中进一步浓缩乳酸的有效方式。

[0164] 实施例8:升温乳酸萃取

[0165] 在正向萃取中,将100g用量的MIBK添加至996g如实施例2中制备的乳酸原料溶液(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在60℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并将加载有乳酸的MIBK层与贫乳酸的水溶液分离。在反向萃取中,将6.2g水添加至63g这一加载有乳酸的MIBK层(1:10的基于重量的比例)中。采用充足的速度,在60℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从底部水相中取样品。在这一样品中乳酸的浓度为36.0wt%(借助电位滴定法测定)。

[0166] 这一实施例表明,与在实施例2中施加的等温条件相比,在正向以及反向萃取中采用已溶解的氯化镁和较高温度的组合得到在反向萃取之后水溶液内36.0wt%的增加的乳酸浓度。可得出结论:在正向和萃取过程中在升高温度下的等温操作是在萃取过程中进一步浓缩乳酸的有效方式。

[0167] 实施例9:已溶解的盐的浓度和温度对分配比的影响

[0168] 将100g MIBK有机溶剂添加至100g具有所需MgCl₂和20wt%的初始乳酸浓度的水溶液中。采用充足的速度,在20℃或60℃下搅拌所得的两相体系30分钟,以确保两种相均充分分散。此后,终止搅拌,使各相分离并从两种相中取样品。通过电位滴定法测定在这些样品内的乳酸浓度(wt%)。此后,以在MIBK有机溶剂相内的乳酸浓度(wt%)除以在水相内的乳酸浓度(wt%)之比的形式计算分配比。在表9.1中示出了结果。

[0169] 表9.1

	MgCl ₂ (wt%)	乳酸分配比 (wt%/wt%)	
		20℃	60℃
[0170]	0	0.16	0.19
	10.5	0.33	0.37
[0171]	16.0	0.49	0.56

[0172] 这一实施例表明乳酸分配比随着增加的盐浓度显著增加。此外,该实施例还表明可通过升高温度来增加分配比。可得出结论:盐的存在和/或温度的升高将显著增加羧酸从含水原料流到有机溶剂内的萃取效率。

[0173] 实施例10:中试萃取乳酸

[0174] 在Pulsed Disc and Donut Column(PDDC)中试装置中进行中试萃取实验,所述装置含有四个恒温玻璃段的活性柱部分,其中每个长度为1.04m和内径为40mm。这一活性部分在两侧上被42cm长的沉降器(settler)密闭,它们二者都具有80mm的内径。柱内部由间隔为8.4mm的交替放置的由PVDF制成的圆盘和环形挡板(doughnut baffle)组成,以确保被有机溶剂相润湿。底部沉降器与活塞型脉动器相连,在所需的频率和幅值下使柱内的液体脉动。将该水溶液引入到顶部中并将MIBK有机溶剂在柱子底部引入。采用MIBK有机溶剂作为连续相和水溶液作为分散相来操作该柱。目视观察底部沉降器内的界面水平,并借助在离开柱底部的含水流内的人工操作的阀门来控制该界面水平。使MIBK有机溶剂借助溢流离开柱顶部沉降器。

[0175] 在正向萃取中,在60℃的温度下使以与实施例5类似的方式制备的乳酸原料溶液(7kg/hr)在PDDC中试装置内与MIBK(9.3kg/hr)接触。采用 90min^{-1} 的频率和11mm的幅值操作脉动器。在数小时期间收集加载有乳酸的MIBK有机溶剂以收集用于反向萃取的充足量。在反向萃取中,在20℃的温度下在PDDC装置中使加载有乳酸的MIBK有机溶剂(10.4kg/hr)与水(2.5kg/hr)逆流接触。采用 67.5min^{-1} 的频率和11mm的幅值操作脉动器。从底部水相中取样品。在这一样品中乳酸的浓度为34.5wt%(通过电位滴定法测定)。

[0176] 这一实施例表明,在正向萃取中施加已溶解的氯化镁结合较高温度使乳酸浓度从原料溶液内的29wt%增加到反向萃取之后在水溶液内的34.5wt%。可得出结论:在萃取柱中在正向萃取中施加已溶解的氯化镁最终结合升高的温度是在萃取过程中浓缩乳酸的有效方式。

[0177] 从正向萃取中抽取含24wt.%氯化镁、2.4wt.%乳酸和0.16wt%MIBK的废溶液。可将这一废溶液提供到热分解步骤中,以分解成氧化镁和氯化氢。

[0178] 实施例11:在乳酸萃取中不同溶剂的比较

[0179] 制备包括29wt%乳酸和15wt.%氯化镁的原料溶液。搅拌该溶液过夜。如下所述发生萃取:

[0180] 混合1000g原料溶液与约100g溶剂并在20℃下搅拌最短15分钟。将该混合物转移到分液漏斗中,在此使各相分离。取两种相的样品用于分析。然后混合约100g有机相与10g纯水并在20℃下搅拌最短15分钟。随后,将整个混合物再次转移到分液漏斗中,使各相静置以分离并取两种相的样品。分析样品的酸含量。在表11.1中呈现了结果。

[0181] 表11.1

[0182]

	溶剂	[乳酸] 原料 (wt. %)	[乳酸] 产物 (wt. %)
1 inv	2-戊酮	29	30
2 inv	甲基异丁基酮	29	35
3 inv	环己酮	29	32
4 inv	2-己酮	29	35
5 inv	苯乙酮	29	34
6 inv	2-庚酮	29	34
7 inv	2-辛酮	29	30

[0183] 表11.1中的数据表明,对于出现的C5+酮类浓度来说,甲基异丁基酮获得最好的结果。

[0184] 实施例12:不同类型多羧酸的萃取

[0185] 含氯化镁作为盐分别和琥珀酸、衣康酸和富马酸的溶液。在表12.1中呈现了原料溶液的组成。在表1.2、1.3和1.4中给出了结果。这些表还给出了浓度比,所述浓度比是产物内的酸浓度与原料内的酸浓度之比。

[0186] 表12.1

[0187]

实施例	酸类型	wt. % 酸	wt. % MgCl ₂
1.1	琥珀酸	1.5	15
1.2	衣康酸	1.5	15
1.3	富马酸	0.12	15

[0188] 表12.2:琥珀酸

[0189]

[酸]原料	1.5wt. %
[酸]在反向萃取之后的含水部分	3.1wt. %
浓度比	2.1
D _{FE}	0.86
D _{BE}	0.26
D _{FE} /D _{BE}	3.3

[0190] 表12.3:衣康酸

[0191]

[酸]原料	1.5wt. %
[酸]在反向萃取之后的含水部分	2.8wt. %
浓度比	1.9
D _{FE}	2.83
D _{BE}	1.07
D _{FE} /D _{BE}	2.64

[0192] 表12.4:富马酸

[0193]

[酸]原料	0.12wt. %
[酸]在反向萃取之后的含水部分	0.21wt. %
浓度比	1.8
D _{FE}	1.75
D _{BE}	0.24
D _{FE} /D _{BE}	7.29

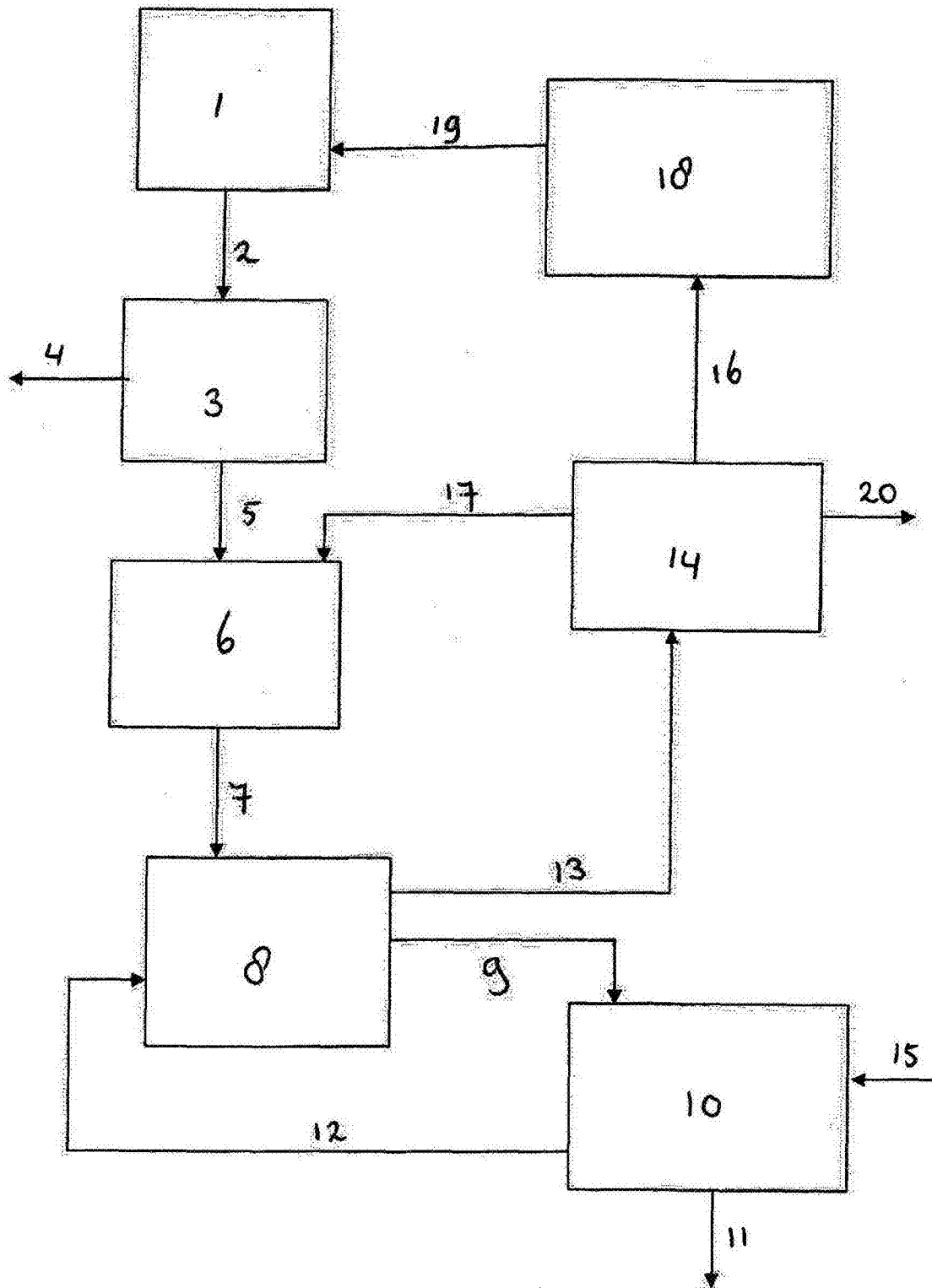


图1