



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 958 T2** 2007.02.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 173 402 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 958.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/10588**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 926 160.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/064850**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/42 (2006.01)**

C07C 59/08 (2006.01)

C07C 69/66 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

301466 28.04.1999 US

(73) Patentinhaber:

**Tate & Lyle Ingredients Americas, Inc., Decatur, Ill.,
US**

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**COCKREM, Charles, Michael, Madison, WI 53705,
US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ORGANISCHER SÄUREN UND IHRER ESTER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Gewinnung einer organischen Säure, beispielsweise Milchsäure, und deren Ester.

[0002] Für organische Säuren wie beispielsweise Milchsäure gibt es eine Reihe kommerzieller Anwendungen, beispielsweise bei der Nahrungsmittelherstellung, bei Pharmazeutika, Kunststoffen, Textilien, und als Ausgangsmaterialien für verschiedene chemische Verfahren. Die Herstellung organischer Säuren durch Fermentation von Zuckern, Stärke, Käseolke unter Verwendung von Mikroorganismen wie beispielsweise *Lactobacillus delbrueckii* zur Umwandlung von Monosacchariden, wie beispielsweise Glucose, Fructose oder Galaktose, oder Disacchariden, wie beispielsweise Saccharose oder Laktose, in organischen Säure wie beispielsweise Milchsäure ist allgemein bekannt. Die sich aus der Fermentation ergebende Kulturbrühe enthält nicht-fermentierte Zucker, Kohlenhydrate, Aminosäuren, Proteine, und Salze, und weiterhin die Säure. Einige dieser Stoffe verursachen eine unerwünschte Farbe. Die Säure muss daher normalerweise aus der Fermentationsbrühe gewonnen werden, bevor sie einer wirklichen Verwendung zugeführt werden kann.

[0003] Während der Herstellung einer organischen Säure wie beispielsweise Milchsäure durch Fermentation verringert die ansteigende Konzentration der Säure in der Fermentationsbrühe den pH-Wert. Mit abnehmendem pH-Wert wird das Wachstum des Mikroorganismus gehemmt und kommt schließlich zum Stillstand, und aus diesem Grund hört die Herstellung auf. Um dies zu verhindern wird der pH-Wert der Fermentationsbrühe üblicherweise durch Zugabe einer Base, beispielsweise Ammoniak oder einer Natrium- oder Calciumbase, kontrolliert. Jedoch ist ein Ergebnis der Zugabe einer solchen Base die Bildung eines Salzes der Säure (z.B. Ammoniumlaktat). Daher ist oft die Umwandlung des Salzes in freie Säure oder eine andere Form wie beispielsweise einen Ester, die anschließend in die freie Säure umgewandelt werden kann, erforderlich. Die Bildung der freien Säure wird hier als „Acidifizierung“ bezeichnet. Die Herstellung des Esters kann vorteilhaft sein, da der Ester destilliert werden kann, wodurch ein Produkt sehr hoher Reinheit hergestellt werden kann, das anschließend in eine freie Säure hoher Reinheit zurück umgewandelt werden kann. Dies dient einer anderen Aufgabe des Verfahrens, die hier als „Aufreinigung“ bezeichnet wird.

[0004] Für die Umwandlung des Salzes in freie Säure wurden viele unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen, einschließlich der Zugabe einer starken Säure wie beispielsweise Schwefelsäure und anschließende Fällung des gebildeten Salzes, wie beispielsweise Calciumsulfat; Ionenaustausch, Elektrodialyse; und andere Verfahren. Viele dieser Verfahren weisen den Nachteil auf, dass dadurch große Mengen an Abfall- oder Nebenprodukten wie beispielsweise Calciumsulfat hergestellt werden.

[0005] Andere Methoden für die Umwandlung des Salzes der Säure in die freie Säure sind üblicherweise eher teuer. Elektrodialyse für die Umwandlung von Salzen organischer Säuren in freie organische Säure- und freie Basenlösung ist sowohl hinsichtlich der Kapital- als auch der Betriebskosten teuer. Ein weiteres vorgeschlagenes Verfahren umfasst die Verwendung von Hochdruck-Kohlendioxid in Gegenwart eines Amin-Extraktionsmittels. Dies ist billiger als Elektrodialyse, ist aber ziemlich komplex und kann schwierig zu betreiben sein.

[0006] Milchsäure ist heutzutage eine organische Säure von besonderem Interesse, weil ein großer Bedarf für die Verwendung als Polymer-Ausgangsmaterial vorhergesagt wird. Wie oben erwähnt, ist die Herstellung von Milchsäure durch Fermentation am effizientesten in einem pH-Bereich, bei dem die Milchsäure im Wesentlichen als Salz vorliegt. Somit ist für die Gewinnung von reiner Milchsäure die Umwandlung des Salzes in freie Säure erforderlich. Aufreinigungsschritte sind ebenfalls erforderlich. Ein solches Verfahren ist die Herstellung eines Laktatesters und die Aufreinigung des Esters. Ester sind organische Chemikalien von beträchtlicher industrieller Bedeutung, beispielsweise zur Verwendung als Lösungsmittel und als Reagenzien. Ein Weg zur Bildung von Estern ist die Umsetzung einer organischen Säure mit einem Alkohol unter Bildung eines Esters und Wasser, wie in Reaktion (1) gezeigt:

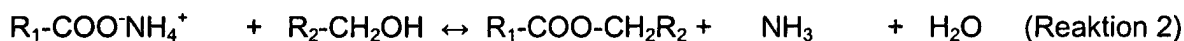


organische Säure + Alkohol $\leftrightarrow$ Ester + Wasser

[0007] Viele Veresterungsverfahren oder -systeme konzentrieren sich auf die Entfernung von Wasser, um die Ausbeute oder Umwandlung zu steigern. Wie auf der rechten Seite der Gleichung (1) gezeigt, verschiebt die Entfernung von Wasser das Gleichgewicht hin zu den Produkten. Dieser Ansatz für die Veresterung wurde auf

viele organische Säuren und Alkohole erfolgreich angewendet.

[0008] Ammoniumsalze organischer Säuren können folgendermaßen verestert werden:



Ammoniumsalz + Alkohol $\leftrightarrow$ Ester + Ammoniak + Wasser

einer organischen

Säure

[0009] Bei diesem Verfahren werden der Ammoniak und das Wasser Idealerweise aus dem Reaktionsmedium entfernt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

[0010] Jedoch ist bekannt, dass die folgende Reaktion sehr leicht abläuft:



organische Säure + Ammoniak $\leftrightarrow$ Amid + Wasser

[0011] Eine weitere Reaktion, die ablaufen kann, ist:

Ester + Ammoniak $\leftrightarrow$ Amid + Alkohol Reaktion (4)

[0012] Dies wird üblicherweise als unerwünschte Nebenreaktion angesehen.

[0013] Eine weitere Reaktion, die ablaufen kann, umfasst die Alkoholyse eines Amids, die säurekatalysiert sein kann:

Amid + Alkohol $\leftrightarrow$ Ester + Ammoniak Reaktion (5)

[0014] Diese Reaktion läuft üblicherweise eher ziemlich langsam ab, und wird nicht als Teil von Reaktion (2) erwartet. Sie kann jedoch eine nützliche Nebenreaktion sein.

[0015] Eine weitere Reaktion, die auftreten kann, ist:

Ammoniak + Säure $\leftrightarrow$ Ammoniumsalz Reaktion (6)

[0016] Diese Reaktion kann als Teil von Reaktion (2) auftreten.

[0017] Das Amid ist üblicherweise ein unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung organischer Säuren. Frühere Versuche, die Reaktion (2) erfolgreich ablaufen zu lassen, waren hinsichtlich der Ausbeute eingeschränkt, weil die Reaktion (3) zum gleichzeitigen Ablauf neigt. Darüber hinaus verläuft die Reaktion (2) bei normalem Betrieb in Systemen bei Umgebungstemperatur relativ langsam.

[0018] Zahlreiche Wissenschaftler versuchten, Verfahren für die Umwandlung von Ammoniumsalzen in freie Säuren oder Ester zu entwickeln.

[0019] Filachione und Costello (Industrial Engineering and Chemistry, Band 44, Seite 2189, 1952) beschreiben ein Verfahren zur direkten Veresterung von Ammoniumlaktat mit Butanol oder anderen Alkoholen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen. Beispielsweise wurden eine wässrige Ammoniumlaktat-Lösung und n-Butanol in einem Reaktor vorgelegt und 4 bis 8 Stunden bei 105 bis 145°C zum Rückfluss erhitzt. Mit dem langsamen Entfernen des Wassers, das die Reaktion in Richtung des n-Butyllaktat-Produkts steuerte, stieg während des Chargen-Verlaufs die Temperatur üblicherweise an. Die Produkte Ammoniak und Wasser wurden zusammen mit dem n-Butanol-Wasser-Azeotrop über Kopf abgezogen. Das Heterogenazeotrop-bildende Agens wurde kondensiert, die Alkohol-Phase in den Reaktor zurückgeführt, und die Wasser-Phase mit gelöstem Ammoniak entfernt. Mit dem Verfahren wurde eine 61%ige bis 92%ige Entfernung von Ammoniak und eine 49%ige bis 67%ige Umwandlung in Butyllaktat erreicht. Wenn bei dem Verfahren Rückstände von früheren Schritten verwendet wurden, wurde nur ein Teil des Rückstandes zurückgewonnen. Ein unerwünschtes, die Ausbeute herabsetzendes Nebenprodukt reichert sich im System an. Auch Filachione et al (US-Patent 2,565,487, 28. Aug.

1951) beschreiben dieses direkte Veresterungsverfahren.

[0020] Es ist anzumerken, dass niedrigere Alkohole für die Veresterung verwendet werden können, wenn der Mischung Benzol oder ein anderes Azeotrop-bildendes Agens zugegeben wird. In diesen Fällen bildet das Benzol-Wasser das über Kopf abgezogene heterogene Azeotrop, das zur Entfernung des Wassers verwendet wird, um die Reaktion voranzutreiben.

[0021] Angesichts der Anreicherung unerwünschter Nebenreaktionsprodukte, der langen Reaktionszeiten und der relativ geringen Ausbeuten ist dieses Verfahren nicht wirtschaftlich oder praktisch. Im Falle von Ethanol tragen die zugegebenen Heterogenazeotrop-bildenden Agentien zur Verfahrenskomplexität und zu Sicherheitsbedenken bei.

[0022] Schulz et al (US-Patent 2,722,541, 1. Nov. 1955) beschreiben eine Apparatur und ein Verfahren für die Umsetzung von Ammoniumlaktat mit Butanol zur Herstellung von Butyllaktat. Im Gegensatz zu dem einzelnen Reaktor, der von Filachione et al. verwendet wurde, setzen sie mehrere in Serie angeordnete Gegenstromreaktoren ein. Jedoch erzielten sie keine signifikant besseren Ausbeuten oder Geschwindigkeiten als Filachione et al.

[0023] Mercier (US-Patent 4,100,189, 11. Juli 1978) beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung freier Essigsäure. Dieses Verfahren beginnt mit der Extraktion freier Essigsäure in ein Lösungsmittel, Butylacetat gemischt mit n-Butanol, das später auch als Azeotrop-bildendes Agens für die Entfernung von Wasser dient. Nach der anfänglichen Lösungsmittelextraktion extrahiert Mercier die freie Essigsäure in Ammoniak zurück und stellt eine wässrige Ammoniumacetat-Lösung her. Diese Lösung wird dann thermisch zersetzt, wodurch man Ammoniak und Essigsäure in einem Teil eines komplexen Systems aus Kolonnen und Rückführschleifen erhält. Die Zersetzungstemperatur beträgt 90 bis 130°C. Die Bildung von Estern und die Bildung von Nebenreaktionsprodukten wird in dem Patent nicht angesprochen.

[0024] Walkup et al (US-Patent 5,071,754, 10. Dez. 1991, und US-Patent 5,252,473, 12. Okt. 1993) schlagen ein Verfahren vor, bei dem Ammoniumlaktat in Gegenwart eines stöchiometrischen Überschusses an gasförmigem Kohlendioxid mit Alkohol umgesetzt wird. Ein Gasstrom, der Kohlendioxid und Ammoniak enthält, wird über Kopf abgezogen. Ein schwerer Sumpf-Strom wird hergestellt, der den Laktatester enthält. Dies ähnelt sehr der direkten Veresterung von Ammoniumlaktat, wie sie von Filachione et al. beschrieben wurde. Das zugesetzte Kohlendioxid bewirkt eine Verringerung der Reaktionszeit, indem ein saures Material bereitgestellt wird, das die Bildung freier Milchsäure unterstützt, die mit dem vorhandenen Alkohol reagieren kann. Die Reaktionszeit wird von 10 Stunden auf 1 Stunde verringert. Jedoch bleibt die Ausbeute insgesamt bezogen auf den Ester bei etwa 70%. Das Walkup-Verfahren wird vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur von 160–180°C, einem 10:1- bis 1:1-Verhältnis von Alkohol:Säure und einem Kohlendioxiddruck von 1 bis 200fachem Atmosphärendruck durchgeführt.

[0025] Sterzel et al. (US-Patent 5,453,365, 26. Sept. 1995) beschreiben ein mehrstufiges Verfahren für die Umwandlung von Salzen organischer Säuren in Ester. Der erste Schritt umfasst die Zugabe von Calciumbicarbonat oder ähnlicher Verbindungen zu einer Fermentation, bei der Milchsäure hergestellt wird, um den pH-Wert zu kontrollieren und eine rohe, wässrige Lösung des Calciumsalzes der Milchsäure zu bilden. Im zweiten Schritt werden Ammoniak und Kohlendioxid der Kulturbrühe zugegeben, um einen pH-Wert von 7 bis 13 einzustellen und Calciumcarbonat auszufällen. Zur Wiederverwendung bei der Fermentation wird dieses Calciumsalz durch Filtration oder Zentrifugation entfernt. Die rohe Ammoniumlaktat-Lösung wird dann direkt mit einem Alkohol verestert. Jedoch führte dieses Verfahren zu signifikanten Konzentrationen unerwünschter, die Ausbeute herabsetzender Produkte wie beispielsweise Laktamid. Daher wurde ein zusätzlicher Schritt dem Verfahren hinzugefügt. Dieser zusätzliche Schritt beinhaltet das Verdrängen von Ammoniak durch ein Trialkylamin. Das Trialkylamin reagiert nicht unter Bildung von Amiden mit der Milchsäure. Der Ammoniak wird entfernt und die Lösung, die das Trialkylamin mit niedrigem Molekulargewicht und die Milchsäure enthält, wird anschließend mit Alkohol umgesetzt, um Ester herzustellen.

[0026] Das Sterzel-Patent gibt an, dass die Ausbeute herabsetzenden Nebenreaktionen, mit denen Filachione, Schulz, Walkup und Sterzel konfrontiert wurden, vermieden werden können, indem das Ammoniumlaktat vor der Veresterung und auch vor dem Säure-Base-Trennungsschritt in das Trialkylamin-Laktat umgewandelt wird. Sterzel et al. entfernen dann durch thermische Zersetzung die Base aus dem Laktat, wobei das Trialkylamin mit niedrigem Molekulargewicht während der Veresterung über Kopf abdampft. Das Veresterungsgemisch im Reaktorkopf enthält vier Bestandteile – den Ester, überschüssigen Alkohol, Wasser und das Trialkylamin.

[0027] Datta et al. (US-Patent 5,723,639, 3. März 1998) beschreiben die Verwendung von Pervaporationsmembranen für die Veresterung, um Wasser zu entfernen. Sie erwähnen weiterhin die direkte Veresterung von Ammoniumlaktat mit Ethanol. Jedoch sind die Pervaporationsgeschwindigkeiten relativ niedrig, die Membrankosten hoch, und die für die Zersetzung von Ammoniumlaktat erforderliche Temperatur ist höher als die Temperatur, für die Membranen gegenwärtig erhältlich sind.

[0028] Zwei Fragen, die in den oben genannten Patenten nicht effektiv angegangen werden, sind (1) die Frage, wie die Entfernung von Ammoniak vorangetrieben werden soll, und (2) die Frage, wie die Veresterungsreaktion in Richtung hoher Umwandlungsraten vorangetrieben werden soll, während in beiden Fällen die Bildung unerwünschter Nebenreaktionsprodukte minimiert werden soll, und wie dies für einen oder beide Prozesse mit relativ einfacher Ausrüstung mit hoher Geschwindigkeit erreicht werden soll. Es gibt seit langem einen Bedarf an verbesserten Verfahren zur Herstellung und Gewinnung von organischen Säuren und deren Estern.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0029] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Ammoniak, um freie organische Säure herzustellen, das optional mit der gleichzeitigen Herstellung eines Esters der organischen Säure gekoppelt sein kann. Das Verfahren umfasst zumindest drei Schritte:

- (a) Ein wässriges Verdünnungsmittel, ein Ammoniumsalz einer organischen Säure und ein Alkohol werden unter Bildung einer flüssigen Zulaufmischung vereinigt. Die Zulaufmischung ist bei der Zulauftemperatur vorzugsweise homogen.
- (b) Die Zulaufmischung wird schnell erwärmt (vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 10°C/Minute) und optional bei einem Druck gehalten, der ausreichend ist, um die Verdampfung des Alkohols zumindest teilweise zu unterdrücken, und vorzugsweise ausreichend ist, um jegliche wesentliche Verdampfung des Alkohols von mehr als 5% Gew./Gew. zu unterdrücken, wobei die Mischungstemperatur- und die zeitliche Abfolge ausreichend ist, um das Ammoniumsalz der organischen Säure in Ammoniak und freie organische Säure zu zersetzen, während gleichzeitig der freigesetzte Ammoniak entfernt wird. „Temperatur- und zeitliche Abfolge“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Temperatur, auf welche die Zulaufmischung erwärmt wird, und die Zeitdauer, über die sie auf dieser Temperatur gehalten wird, ausreichend sind, um die gewünschte Zersetzung des Ammoniumsalzes zu bewirken. Natürlich ist es möglich, die Temperatur über die relevante Zeitdauer variieren zu lassen, und ein solches nicht-konstantes Temperaturprofil wird von dem Ausdruck „Temperatur- und zeitliche Abfolge“ in diesem Patent umfasst. Optional können die Temperatur und die Zeitdauer auch ausreichend sein, um eine Reaktion eines Teils der freien organischen Säure mit dem Alkohol unter Bildung eines Esters der organischen Säure zu bewirken. Das Ergebnis ist die Herstellung (i) eines dampfförmigen Produktstroms, der Ammoniak, Wasser und Alkohol umfasst, und (ii) eines flüssigen Produktstroms, der freie organische Säure, Alkohol, und optional Ester umfasst, wobei von der Gesamtmenge an Alkohol in dem dampfförmigen Produktstrom und in dem flüssigen Produktstrom zumindest etwa 10 Gew.-% in dem flüssigen Produktstrom vorliegen.
- (c) Die freie organische Säure und der Ester (falls Ester vorhanden ist) werden aus dem flüssigen Produktstrom gewonnen.

[0030] Die flüssige Zulaufmischung kann eine rohe oder eine teilweise aufgereinigte Kulturbrühe umfassen, die durch ein Fermentationsverfahren hergestellt wird, oder kann wahlweise ein Ammoniumsalz einer organischen Säure aus einer anderen Quelle enthalten.

[0031] Das Erhitzen in Schritt (b) wird durchgeführt, indem man die flüssige Zulaufmischung mit einem Gasstrom von erhöhter Temperatur in Kontakt bringt, der ein inertes Gas, Alkoholdampf oder eine Mischung daraus umfassen kann. Das Massenverhältnis des Gasstroms von erhöhter Temperatur zur Zulaufmischung ist nicht höher als etwa 0,4:1. Besonders bevorzugt laufen der Gasstrom von erhöhter Temperatur und der Strom der Zulaufmischung in einem Reaktionsgefäß zueinander im Gegenstrom.

[0032] Der flüssige Produktstrom umfasst vorzugsweise zumindest etwa 1,2 Mol Alkohol (z.B. Ethanol) pro Mol Milchsäure, und nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser.

[0033] Einer der Vorteile dieses Verfahrens besteht darin, dass dieses Verfahren freien Ammoniak zu gewinnen vermag. Vorzugsweise entspricht die Ammoniakmenge in dem dampfförmigen Produktstrom wenigstens etwa 80 Mol-% der Ammoniummenge im Zulauf. Der aus dem dampfförmigen Produktstrom gewonnene Ammoniak kann optional für die Bildung des Ammoniumsalzes der organischen Säure wiederverwendet werden, beispielsweise in einem Fermentationsverfahren.

[0034] Die Menge des Esters der organischen Säure in dem flüssigen Produktstrom entspricht vorzugsweise wenigstens etwa 10 Mol-% der Menge der organischen Säure im Zulauf. Das molare Verhältnis des Ammoniumsalses der organischen Säure zum Alkohol in der Zulaufmischung beträgt etwa 1:1 bis etwa 1:10.

[0035] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die organische Säure ausgewählt unter Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit 3–8 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die organische Säure ausgewählt unter Essigsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Hydroxyessigsäure, Brenztraubensäure, Itaconsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Propionsäure, beta-Hydroxybuttersäure, und Mischungen davon.

[0036] Der in dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform verwendete Alkohol ist vorzugsweise ein aliphatischer Alkohol mit 1–20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1–12 Kohlenstoffatomen. Beispiele gegenwärtig bevorzugter Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, t-Butanol, i-Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol, und Mischungen davon. Der Alkohol verändert die Löslichkeit von Ammoniak und verringert das Ausmaß der Nebenreaktionen.

[0037] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Alkohol Ethylalkohol (Ethanol), der natürlich hergestellt sein kann, und einfach verfügbar ist, und mit welchem ein Ester hergestellt werden kann, der einer Aufreinigung bei gemäßigten Temperaturen ohne Verwendung eines Hochvakuums zugänglich ist.

[0038] Inertes Gas kann verwendet werden, um das Austragen des Ammoniaks aus dem Reaktionsgefäß zu unterstützen. In dieser Ausführungsform kann das Gas entweder mit dem in dem System verwendeten Alkohol gesättigt sein, oder sein Dampfgehalt bezüglich des Alkohol-Lösungsmittels liegt bei der Temperatur und dem Druck des Systems unter dem Taupunkt. In diesem letztgenannten Fall kann das Gas dazu dienen, Alkohol aus der zersetzten Mischung zu entfernen und die Herstellung eines organischen Säure-Produkts unterstützen, das verringerte Konzentrationen an Alkohol oder Ester aufweist. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von Stickstoff zur Entfernung von Ethanol aus der organischen Säure, was die Umwandlung von Estern der organischen Säure in freie Säure und die Entfernung des erhaltenen Alkohols ermöglicht. Bei dieser Ausführungsform werden Sumpffractionen hergestellt, die im Wesentlichen frei vom Ester der organischen Säure sind, selbst wenn der Alkohol als das Lösungsmittel verwendet wird.

[0039] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein Strom von Alkoholdampf anstelle eines inerten Gases verwendet werden, um das Austragen des Ammoniaks aus der Reaktionssphäre zu unterstützen. Bei dieser Ausführungsform kann der Alkohol besonders praktisch als Dampfstrom, der entweder überhitzt oder gesättigt ist, am Sumpf des Reaktorsäulensystems eingeführt werden.

[0040] Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens wird die Zulaufmischung in Schritt (b) auf eine Temperatur von mehr als etwa 100°C, besonders bevorzugt auf eine Temperatur von etwa 150–280°C, und ganz besonders bevorzugt auf eine Temperatur von etwa 155–220°C erwärmt. Vorzugsweise findet der Schritt (b) weiterhin in einem Reaktionsgefäß statt, und der Druck in dem Gefäß beträgt mehr als etwa 689 kPa (100 psig), und weniger als etwa 12,4 MPa (1800 psig). Besonders bevorzugt beträgt der Druck in dem Gefäß etwa 1379–4137 kPa (200–600 psig). Beispiele geeigneter Reaktionsgefäße umfassen Destillationssäulen und Fallfilmverdampfer. Destillationssäulen mit Böden und Umlaufheizern in einem oder mehreren der Rohre stellen eine bevorzugte Art von Apparatur dar. Die durchschnittliche Verweilzeit der Zulaufmischung in dem Reaktionsgefäß beträgt vorzugsweise zwischen etwa 0,5–30 Minuten. Vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß ist der flüssige Zulauf vorzugsweise nicht vorerwärmt, wird aber dann in diesem Gefäß schnell erwärmt. Die Erwärmungsgeschwindigkeit in dem Reaktionsgefäß beträgt vorzugsweise wenigstens etwa 10°C/Minute.

[0041] Es ist möglich, eine Vielzahl von in Serie angeordneter Reaktoren zu verwenden. Somit wird gemäß einer Ausführungsform der flüssige Produktstrom in eine zweite Zulaufmischung einbezogen, die wie in Schritt (b) erwärmt wird, wodurch ein zweiter dampfförmiger Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol umfasst, und ein zweiter flüssiger Produktstrom, der freie organische Säure, Ester und Alkohol umfasst, erzeugt werden. Der zweite flüssige Produktstrom kann optional in eine dritte Zulaufmischung einbezogen werden, die wie in Schritt (b) erwärmt wird, wodurch ein dritter dampfförmiger Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol umfasst, und ein dritter flüssiger Produktstrom, der freie organische Säure, Ester und Alkohol umfasst, erzeugt werden. Weitere Schritte können bei Bedarf hinzugefügt werden.

[0042] Ein bemerkenswertes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist deren Fähigkeit, Säure zu gewinnen, während die Verschlechterung der optischen Reinheit der Säure minimiert wird. Gemäß einer Ausführungs-

form ist die optische Reinheit der Produkte (des organischen Säure-Produkts und des Esters der organischen Säure in dem flüssigen Produktstrom) nicht mehr als 0,5% höher als die optische Reinheit des Zulaufs (Ammoniumsalz der organischen Säure im Zulauf).

[0043] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird der flüssige Produktstrom einem Reaktorgefäß mit Pfropfenströmungscharakteristik zugeführt, in dem zumindest ein Teil der nicht-umgesetzten organischen Säure mit zumindest einem Teil des nicht umgesetzten Alkohols unter Bildung zusätzlichen Esters der organischen Säure reagiert, wodurch eine Gleichgewichtsreaktionsmischung hergestellt wird. Optional kann ein dampfförmiger Strom aus der Gleichgewichtsmischung entfernt werden, wobei der dampfförmige Strom Ester der organischen Säure, nicht umgesetzten Alkohol und Wasser umfasst, und die nicht umgesetzte Säure gewonnen und in den Reaktor mit Pfropfenströmungscharakteristik zurückgeführt werden.

[0044] Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform umfasst der flüssige Produktstrom weiterhin ein Amid der organischen Säure, und zumindest ein Teil des Amids wird durch Zugabe einer Mineralsäure wie beispielsweise Schwefelsäure in einen Ester der organischen Säure umgewandelt.

[0045] Gemäß einer Ausführungsform kann die Art der Wärmeübertragung auf die Reaktanten analog zu der in einer Stripp-Destillationskolonne (z.B. einer gepackten Säule) auftretenden Übertragung sein. Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die Art der Wärmeübertragung analog zu der in einem Verdampfer (z.B. Hohlrohre, keine Packung) auftretenden Übertragung sein. Gemäß einer noch weiteren Ausführungsform kann die Wärmeübertragung über erwärmte Rohre erfolgen und durch eine Packung innerhalb des Rohres erleichtert werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die Erwärmung auf externen Wärmetauschern erfolgen, die von einzelnen Böden in einer Destillationskolonne und zurück gespeist werden. Dies wird als Umpumpen bezeichnet.

[0046] Bei jeder dieser Anlage-Ausführungsformen können der Druck und die Temperatur so gesteuert werden, um eine Verdampfung des Alkohols im Wesentlichen zu verhindern, und das Trägergas wird verwendet, um den Ammoniak aus dem Reaktionsbereich fortzutragen. Jedoch ist es auch bei jeder dieser Ausführungsformen möglich, den Druck und die Temperatur in solchen Bereichen zu kontrollieren, dass eine signifikante Verdampfung des Alkohols stattfindet, und der Strom des verdampften Alkohols wird verwendet, um das Forttragen des Ammoniaks aus dem Reaktionsbereich zu unterstützen.

[0047] Eine gegenwärtig bevorzugte, besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäure und eines Esters davon, das die Schritte umfasst:

- (a) (i) eine wässrige, Ammoniumlaktat enthaltende Fermentationsbrühe und (ii) einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen unter Bildung einer flüssigen Zulaufmischung zu vereinigen;
- (b) in einem Reaktionsbehälter die flüssige Zulaufmischung im Gegenstrom mit einem Gasstrom von erhöhter Temperatur, der ein inertes Gas oder Alkoholdampf oder eine Mischung davon enthält, in Kontakt zu bringen;
- (c) die Zulaufmischung in dem Reaktionsbehälter auf 150 bis 280°C bei einem Druck von etwa 1379 bis 4137 kPa (200–600 psig) zu erwärmen, wobei die durchschnittliche Verweilzeit der Zulaufmischung in dem Reaktionsbehälter etwa 0,5 bis 30 Minuten beträgt, so dass man (i) einen dampfförmigen Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol enthält, und (ii) einen flüssigen Produktstrom, der freie Milchsäure und Milchsäureester enthält, erzeugt; und
- (d) die freie Milchsäure und den Milchsäureester aus dem flüssigen Produktstrom zu gewinnen.

[0048] Bei diesem Verfahren kann das Erwärmen im Schritt (c) vollständig durch Wärmeübertragung vom Gasstrom erhöhter Temperatur zur flüssigen Zulaufmischung erfolgen, oder es kann zumindest teilweise dadurch bewerkstelligt werden, dass man die flüssige Zulaufmischung durch einen sich außerhalb des Reaktionsgefäßes befindlichen Wärmetauscher leitet.

[0049] Mit der vorliegenden Erfindung können unter minimaler Bildung unerwünschter Nebenreaktionsprodukte, wie beispielsweise Amidene, hohe Ausbeuten freier organischer Säure und optional von Estern der organischen Säure erzielt werden. Mit dem Verfahren werde auch hohe Geschwindigkeiten und eine weitgehende Freisetzung von freiem Ammoniak erzielt, der zur Verwendung bei der Neutralisierung während der Fermentation wiederverwendet werden kann.

[0050] In der vorliegenden Erfindung ist die oben beschriebene Reaktion (3) minimiert. Weiterhin bewirkt die vorliegende Erfindung anstelle der Reaktion (2) vielmehr in signifikantem Ausmaß die Reaktion (7), bei welcher der Alkohol in der Reaktion nicht verbraucht wird.



Ammoniumsalz + Alkohol $\rightarrow$ freie Säure + Ammoniak + Alkohol
der freien Säure

[0051] Bei der praktischen Durchführung werden in einem gewissen Ausmaß alle vier Reaktionen (1), (2), (3) und (7) auftreten, allerdings in solchen Ausbeuten und Geschwindigkeiten, dass sie wirtschaftlich attraktiv sind.

[0052] Die vorliegende Erfindung umfasst die thermische Zersetzung der Ammoniumsalze organischer Säuren in Verbindung mit einer Veresterung, wodurch Ester der organischen Säure gebildet werden. Die Verwendung einer kurzen Kontaktzeit und einer Temperatur, die hoch genug ist, um eine schnelle und im Wesentlichen vollständige Zersetzung des Ammoniumsalzes in Ammoniak und freie Säure zu erreichen, sind wichtige Merkmale einer Ausführungsform des Verfahrens.

[0053] Das hier beschriebene Verfahren kann auf jede organische Säure angewendet werden, die als Ammoniumsalz vorliegen kann. Relativ hochflüchtige organische Säuren, beispielsweise Essigsäure, die auch flüchtige Ester wie beispielsweise Ethylacetat bilden, können erfindungsgemäß hergestellt werden, indem die Temperatur und der Druck des Systems kontrolliert wird, um eine ausreichende Zersetzung sicherzustellen und auch übermäßige Verdampfung zu unterdrücken.

[0054] Die vorliegende Erfindung kann die Herstellungskosten von Milchsäure und weiteren organischen Säuren im Vergleich zu früheren Verfahren zur Herstellung von freier Säure nach dem Stand der Technik signifikant senken.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0055] [Fig. 1](#) ist ein Verfahrensflussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren mit einer organischen Säure.

BESCHREIBUNG BESONDERER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0056] In diesem Patent werden folgende Definitionen benutzt. „Milchsäure“ bezieht sich auf die monomere, freie Milchsäure, wie sie üblicherweise in verdünnten wässrigen Lösungen vorgefunden wird. „88%ige Milchsäure“ und „handelsübliche Milchsäure“ beziehen sich auf typische, im Handel erhältliche Milchsäure, die eigentlich eine Mischung aus monomerer Milchsäure, linearer dimerer Milchsäure oder Laktoyl-Milchsäure, kurzkettigen Milchsäure-Oligomeren, Wasser, und auch einer geringen Menge zyklischer dimerer Milchsäure oder Laktid ist. Wenn diese Milchsäure in einem großen Überschuss Wasser verdünnt wird, hydrolysiert sie langsam oder wandelt sich vollständig in Milchsäure monomerer Form um.

[0057] Die Herstellung einer organischen Säure wie beispielsweise Milchsäure durch Fermentation ist allgemein bekannt. Ein Fachmann ist vertraut mit den Reaktanden, der Apparatur und den Verfahrensbedingungen, die für eine derartige Fermentation geeignet sind. Das Ergebnis der Fermentation ist eine wässrige Kulturbrühe, welche die Säure, typischerweise in Form eines Salzes, neben anorganischen Salzen, Proteinfragmenten, Zuckerresten, weiteren organischen Säuren und Alkoholen, Ketonen, und Metallionen enthält. Die Kulturbrühe kann aufgereinigt werden, beispielsweise durch Filtration, um einige der Verunreinigungen zu entfernen, und kann auch aufkonzentriert werden.

[0058] Die vorliegende Erfindung stellt Mittel zur Gewinnung der organischen Säure und/oder deren Ester aus der aufgereinigten Kulturbrühe bereit. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf eine Verwendung in Verbindung mit einer Fermentation beschränkt, und sie ist auch nicht beschränkt auf eine Verwendung mit einer Kulturbrühe, die aufgereinigt und/oder aufkonzentriert wurde.

[0059] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in [Fig. 1](#) gezeigt.

[0060] Konzentriertes rohes Ammoniumsalz der organischen Säure und Alkohol werden vermischt und optional bis zum Siedepunkt erwärmt und als Strom 3 einem Strip-Reaktorgefäß 4 zugeführt. Optional kann auch ein mischbares, nicht-alkoholisches Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel verwendet werden, das nicht reaktiv ist, beispielsweise Chloroform oder Methyl-isobutylketon. Das Gefäß 4 kann beispielsweise ein Verdampfer mit einem Gegenstrom- oder Gleichstrom-Strippgas-Strom oder eine Destillationskolonne mit Zwischenstufenheizung sein. Der Massentransfer muss ausreichend schnell sein, so dass der Ammoniak in die Dampfphase

überführt wird. Die Temperaturen müssen für eine schnelle Zersetzung des Ammoniumsalzes ausreichend sein.

[0061] Das Strip-Reaktorgefäß **4** kann optional eine Packung **6** und einen Heizmantel **8** enthalten. Der Heizmantel **8** kann durch Umpumpschleifen mit Heizung ersetzt werden. Die Packung **6** kann durch Böden ersetzt sein, oder es kann auch überhaupt keine Packung vorliegen. Falls keine Packung vorliegt, erfolgt ein ausreichender Massentransfer durch Betrieb in einem Verdampfungsmodus, wobei die Flüssigkeit an den Wänden der Röhren im Gefäß **4** herabrinnt und Gase im zentralen Bereich der Rohre wandern.

[0062] Gemäß einer besonderen Ausführungsform ist das Gefäß **4** ein modifizierter Fallfilmverdampfer, wobei die Verdampfungsrohre mit einer den Massentransfer erhöhenden Packung gepackt sind. Der Rohrdurchmesser beträgt etwa 0,5 bis 3 Zoll (0,5 bis 3 Inch), die Rohre werden mit Dampf oder einer anderen Wärmeübertragungsflüssigkeit auf der Außenseite erwärmt, und sie sind auf der Innenseite mit einer geeigneten Destillationspackung gepackt. Beispiele geeigneter Packungen umfassen Sattelnkörper, Ringe, andere ungeordnete Packungen mit einer nominalen Dimension von 0,05 bis 0,5 Zoll (0,05 bis 0,5 Inch), strukturierte Blechpackungen (z.B. Koch Flexipac™) und gerollte Drahtgewebepackungen (z.B. Goodloe™-Packung).

[0063] Dem Sumpf des Gefäßes **4** wird optional ein heißer, trockener Inertgasstrom **1**, oder ein heißer, gesättigter oder überhitzter trockener Alkoholdampfstrom **2**, oder eine Kombination von beidem zugeführt. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß dieser Zuläufe hängt vom genauen Design des Gefäßes **4** ab. Wenn weniger Wärmezufuhr im Gefäß **4** erfolgt, dann kann über diese Ströme zusätzliche Wärme geliefert werden.

[0064] Optional kann ein basischer Katalysator zugegeben werden, um die Geschwindigkeit der Veresterung zu erhöhen.

[0065] Am Sumpf des Gefäßes **4** wird ein flüssiger Produktstrom **7** entnommen, der Alkohol, freie organische Säure, optional ein wenig Ester, weitere nicht-flüchtige Bestandteile, die in der Zulauflösung vorhanden sind, und einen Teil des optionalen inerten Gases, das in dem Strom **7** gelöst sein kann, enthält. Normalerweise wird eine gewisse Menge an Ester gebildet, aber wenn die Herstellung von Ester in wesentlichem Ausmaß erwünscht ist, ist es erforderlich, die Verfahrensbedingungen anzupassen (z.B. Erhöhung der Verweilzeit und/oder der Temperatur).

[0066] Am oberen Ende des Gefäßes **4** wird ein Dampfstrom **5** abgezogen, der Alkohol, Wasser, Ammoniak, flüchtige, im Zulauf vorhandene Verunreinigungen, und optional Inertgas enthält. Dieser Strom **5** wird dann auf eine beliebige Weise behandelt, die dem Fachmann geläufig ist, um aus den anderen vorhandenen Bestandteilen Ammoniak zu gewinnen. Beispielsweise kann der Alkohol im Kondensator **9** kondensiert und der Ammoniak als Dampfüberstand **10** aus dem Alkoholaufnehmer **11** entnommen, während der kondensierte Alkohol **12** weiterbehandelt wird, um restlichen, darin gelösten Ammoniak zu strippen.

[0067] Optional können mehrere dieser Reaktoren **4** in Serie betrieben werden, wobei der Sumpf-Produktstrom **7** aus dem ersten Reaktor zum Zulaufstrom **3** eines dem ersten Reaktor ähnlichen zweiten Reaktors wird.

[0068] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Ethanol (trocken oder 94% Gew./Gew.) und konzentriertes Ammoniumlaktat (70–95% Gew./Gew. in Wasser) unter Bildung einer Zulaufmischung **3**, die 10 bis 25% Ammoniumlaktat in Ethanol bei relativ geringen Wasserkonzentrationen enthält, sorgfältig gemischt, optional vorerwärmt, und am oberen Ende einer gepackten Stripp-Kolonne **4**, die bei 155–220°C betrieben wird, eingeführt. Die Temperaturen müssen hoch genug sein, um eine Ammoniakfreisetzung zu erhalten, aber niedrig genug, um eine Zersetzung von Milchsäure zu vermeiden.

[0069] Heißes Stickstoffgas **1** wird am Sumpf des Stripp-Reaktors **4** mit einem Massenverhältnis von 0,0 bis etwa 0,4 zum Zulaufstrom **3** eingeführt. Die Kolonne **4** wird vorzugsweise bei einem Druck betrieben, der eine Verdampfung von Alkohol im Wesentlichen verhindert. Dies ist sehr wichtig, da der Alkohol (z.B. Ethanol) zur Zersetzung beiträgt, vermutlich durch Verhinderung der Bildung von Oligomeren und viskosen und sauren Stoffen, und auch die Löslichkeiten beeinflusst. Ein Beispiel für einen geeigneten Druckbereich ist der Bereich zwischen etwa 1379 (200) und etwa 4137 kPa (600 psig).

[0070] Das heiße Stickstoffgas strömt in der Kolonne nach oben und wandert zum Kopfabzugskondensator **9**. Dieser Kopf-Strom enthält Ammoniak, Ethanol, Wasser und Stickstoff. Die Bestandteile werden entweder bei erhöhtem Druck oder bei niedrigeren Drücken nach Techniken getrennt, die dem Fachmann allgemein be-

kannt sind.

[0071] Die Flüssigkeit wandert die Kolonne hinunter. Das Sumpf-Produkt **7** ist eine Mischung aus Ethanol, Wasser, Milchsäure, Ethyllaktat und einem gewissen Teil Ammoniak. Geringe Mengen an Laktamid können ebenfalls vorhanden sein oder fehlen.

[0072] Die Wärmezufuhr und der Druck in der Kolonne **4** werden kontrolliert, so dass die Menge an Ethanol im Kopf-Kondensat variiert werden kann. Die hohe Temperatur führt zu schneller Ammoniakfreisetzung. Der Ethanol dient zur Reaktion mit der Milchsäure und auch zur Verringerung der Löslichkeit von Stickstoff und Ammoniak in dem Flüssigkeitsstrom.

[0073] Es ist anzumerken, dass jeder beliebige Alkohol in diesem Reaktor verwendet werden kann. Für weniger flüchtige Alkohole mit höherem Molekulargewicht (beispielsweise einem Molekulargewicht von über etwa 100 Gramm/Mol) muss die Stromgeschwindigkeit des inerten Stripp-Gases erhöht werden, um den Ammoniak auszutragen. Für Alkohole mit niederem Molekulargewicht (z.B. einem Molekulargewicht von unter etwa 100 Gramm/Mol) kann entweder der Alkohol oder das inerte Gas dazu dienen, den Ammoniak aus dem System auszutragen. Diese Wahl hängt teilweise von der Wahl der Temperatur und dem Druck des Systems ab. Für die jeweilige organische Säure wird eine geeignete Betriebstemperatur gewählt, und anschließend müssen der Druck und die Wahl des Stripp-Gases angepasst werden, um die gewünschte Leistung zu erzielen.

[0074] Die Erfindung wird aus den nachfolgenden Beispielen näher verständlich.

Beispiel 1

[0075] Ein vertikaler Stripp-Kontaktier-Reaktor wurde konstruiert. Er bestand aus rostfreiem Stahl mit einem Außendurchmesser von 3/8 Zoll (3/8 Inch) und war gepackt mit einer ProPack 316 Massentransferpackung aus rostfreiem Stahlgeflecht mit einer Tiefe von 0,3 m (12 Zoll, 12 Inch). Ein kontinuierlicher flüssiger Zulauf wurde mit 1,0 ml/Minute unter Verwendung einer Hochdruck-Dosierpumpe am oberen Ende der Kolonne eingespeist. Die Reaktorverweilzeit lag für die Flüssigkeit in der Packung schätzungsweise in der Größenordnung von 25 bis 30 Sekunden, in Abhängigkeit von den Fließgeschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Dampfes, die von den Zulaufgeschwindigkeiten, der Geschwindigkeit des inerten Gases, der Temperatur und dem Druck des Systems abhängen.

[0076] Der flüssige Zulauf am oberen Ende der Säule enthielt folgende Bestandteile: 48 Gramm 80%iges Ammoniumlaktat, das von Pflautz und Bauer bezogen worden war, und 365 Gramm wasserfreien Ethanol. In den unteren Abschnitt der Stripp-Kolonne wurde heißes Stickstoff-Gas bei einer Temperatur von 150°C und einer Fließgeschwindigkeit von 0,16 Gramm/Minute eingespeist. Die Wände der Kolonne wurden in zwei Abschnitten erwärmt, von denen jeder über ein Thermoelement kontrolliert wurde, das an der äußeren Oberfläche der Kolonne angebracht war. Die Kolonne war mit einer Glasfaserisolierung mit einer Dicke von 0,05 m (zwei Zoll; zwei Inch) isoliert. Der obere und untere Abschnitt wurden für einen konstanten Wärmeeintrag mit einer Quelle für konstanten Strom konstanter Spannung erwärmt. Die sich einstellende Temperatur wurde überwacht. Der über Kopf abgezogene Dampf wurde in einem bei 16°C betriebenen, mit Wasser gekühlten Kondensator kondensiert. Die nicht kondensierten Gase wurden dann in einer Kopf-Dampfleitung über ein Druckventil und ein Druckreduzierungsventil in eine Säurefalle geleitet. Die Säurefalle enthielt 0,5 M Schwefelsäure in Wasser, die zum Abfangen etwaigen Ammoniaks diente, der sich nicht in dem kondensierten Ethanol löste. Die aus der Säurefalle austretenden Gase passierten dann ein Druckentspannungsventil und einen Gasflussmesser. Der Druck des Systems wurde auf 1034 kPa (150 psig) reguliert. Die Temperatur des heißen Stickstoff-Einstromgases wurde bei 152°C gehalten.

[0077] Das Kopf-Kondensat, die Sumpf-Flüssigkeiten, die Zulaufflüssigkeit und die Flüssigkeit in der Falle wurden jeweils auf ihren Ammoniakgehalt analysiert. Es ergab sich, dass bei drei Läufen das Ausmaß der Zersetzungsumwandlung des Ammoniumlaktats im Zulauf in freien Ammoniak durchschnittlich weniger als 10% betrug.

[0078] Dies zeigt, dass die Zersetzung bei dieser Stripp-Reaktor-Anlage nicht ohne Weiteres erfolgt, wenn die Temperatur zu niedrig ist.

Beispiel 2

[0079] Der Stripp-Reaktor-Test nach Beispiel 1 wurde mit einem höheren Druck des Systems von 1117 kPa

(162 psig) wiederholt. Die Temperatur des Kopf-Dampfes wurde mit 152–155°C gemessen. Es wurde die gleiche Zulauf-Zusammensetzung, Zulaufgeschwindigkeit und Stickstoff-Geschwindigkeit verwendet. Etwa 67% der gesamten Masse, die im Zulaufstrom vorhanden war, fand sich im Kondensat wieder. Insgesamt 43,7% des im Zulauf vorhandenen Ammoniaks wurden in der Falle und im Kondensat gesammelt. Die Stickstoff-Einlasstemperatur wurde bei 151°C gehalten.

Beispiel 3

[0080] Der Stripp-Reaktor-Test nach Beispiel 2 wurde mit einem Druck des Systems von 1117 kPa (162 psig) wiederholt. Die Wärmebelastung der Reaktorwände wurde verringert. Die Temperatur des Kopf-Dampfes betrug 101°C und der Anteil der Zulaufmasse, die sich als Kondensat wieder fand, betrug durchschnittlich 23% der Gesamtzulaufmasse. Insgesamt 20,9% des im Zulauf vorhandenen Ammoniaks wurden in der Falle und im Kondensate gesammelt. Dies zeigt, dass bei dem verwendeten Stripp-Reaktor die Dampftemperatur wichtig ist, um das Ausmaß der Umwandlung zu bestimmen. Die Stickstoff-Einlasstemperatur wurde auf 142°C eingestellt. Eine ausreichende Wärmezufuhr über den Mantel des Zersetzungsreaktors ist für eine gute Zersetzung, wie sie in Beispiel 2 erhalten wurde, erforderlich.

Beispiel 4

[0081] Ein frischer Zulauf wurde durch Umsetzen von 88%iger Milchsäure mit äquimolarem 28%igem wässrigem Ammoniak hergestellt. Die Reaktionswärme erhöhte die Temperatur auf über Raumtemperatur. Anschließend wurde die Mischung schonend zum Rückfluss erhitzt, um sicherzustellen, dass die gesamte dimere und oligomere Milchsäure in monomeres Ammoniumlaktat umgewandelt wurde. Das erhaltene Ammoniumlaktat enthielt signifikante Konzentrationen von Laktamid. Von dem im Zulauf vorhandenen Gesamtstickstoff lagen 10,4% als Laktamid vor. Die Mischung wurde eingeeengt und auf eine 84 Gew./Gew.-% Ammoniumlaktat-Lösung in Wasser eingestellt.

[0082] Dieser Zulauf wurde mit 90% Ethanol, 5% Methanol und 5% Isopropanol gemischt, wodurch man eine Lösung mit einer Konzentration von 1,2 Mol/Liter Ammoniumlaktat erhielt. Über einen Zeitraum von 3,5 Stunden wurden insgesamt 182,6 Gramm dieses Zulaufs dem Strip-Reaktor kontinuierlich zugeführt. Insgesamt 62,4 Gramm Kondensat und 120,2 Gramm Flüssigkeit, die aus dem Reaktorsumpf austrat, wurden gesammelt. Der Druck des Systems betrug 1517 kPa (220 psig), und die Temperatur des Kopf-Dampfes betrug 154°C. Die Temperatur der Stickstoff-Zulaufs wurde auf 169°C eingestellt.

[0083] Von dem im Zulauf vorhandenen Ammoniak wurden insgesamt 56,8% in die Kopf-Kondensat- und Fallenströme überführt. Im Sumpf gab es im Vergleich mit der in Zulauf vorhandenen Gesamtmasse an Laktamid keine oder eine geringe Zunahme der Gesamtmasse an Laktamid.

[0084] Die Sumpf-Fractionen enthielten 0,94 Gew./Gew. freien Ammoniak. Der Zulauf enthielt 1,83 Gew./Gew.-% freien Ammoniak.

Beispiel 5

[0085] Beispiel 4 wurde mit reinem Ethanol anstelle von 90% Ethanol, 5% Methanol und 5% Isopropanol wiederholt. Man erhielt ähnliche Ergebnisse wie in Beispiel 4.

Beispiel 6

[0086] Beispiel 4 wurde mit einer Zulaufmischung aus 0,8 Mol/Liter Ammoniumlaktat und 0,4 Mol/Liter freier Milchsäure wiederholt. Dies diente der Bestimmung, ob das Vorliegen von freier Milchsäure die Geschwindigkeit der Entfernung oder Zersetzung von Ammoniak im Vergleich mit Beispiel 4 eher herabsetzte. Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten waren ähnlich, wobei jedoch die Dampftemperatur nun durchschnittlich 158°C statt 154°C betrug. Insgesamt wurden 190,4 Gramm des Zulaufs zugeführt, und 59,0 Gramm Kopf-Kondensat und 131,4 Gramm Sumpf-Fractionen wurden gesammelt. Vom Gesamt-Stickstoff im Zulauf wurden bei diesem Zersetzungslauf nur 30,7% entfernt.

Beispiel 7

[0087] Beispiel 6 wurde mit einer Zulaufmischung wiederholt, die 0,4 Mol/Liter Ammoniumlaktat und 0,8 Mol/Liter freie Milchsäure enthielt. Dies diente der Bestimmung, ob das Vorliegen von freier Milchsäure die Ge-

schwindigkeit der Entfernung oder Zersetzung von Ammoniak im Vergleich mit den Beispielen 4 und 6 eher herabsetzte. Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten waren ähnlich, wobei jedoch die Dampftemperatur nun durchschnittlich 163°C statt 154°C und 158°C wie in den beiden Vergleichsbeispielen betrug. Insgesamt wurden 189,5 Gramm Zulauf zugeführt, und 58,7 Gramm Kopf-Kondensat und 130,8 Gramm Sumpf-Fraktion wurden gesammelt. Vom Gesamt-Stickstoff im Zulauf wurden nur 20,4% in diesem Zersetzungslauf entfernt.

[0088] Dieses Beispiel zeigt, dass das Vorliegen von Milchsäure die Entfernung von freiem Ammoniak im Vergleich zum Vorliegen von Ammoniumlaktat eher erschwert. Daher wird ein Verfahren, das die freie Milchsäure in Ethyllaktat oder andere Verbindungen umwandeln kann, die Entfernung von Ammoniak aus dem System eher steigern.

Beispiel 8

[0089] Dieses Beispiel bediente sich einer Sequenz, welche die Wirkung wiederholten Reaktiv-Strippens zeigte. Der Druck des Systems in dem Reaktor-Stripper wurde von 1,65 MPaa (220 psig) auf 2,44 MPaa (340 psig) erhöht, um eine Temperatur von 180 bis 185°C in der Reaktorzone zu erreichen. Der Zulauf war 1,2 M Ammoniumlaktat im ersten Experiment (Beispiel 8a). Die Sumpf-Fraktionen aus Beispiel 8a, 37,0 Gramm, wurden als Zulauf für Beispiel 8b verwendet, wobei 31,8 Gramm Ethanol zugegeben wurden, wodurch sich ein Gesamtzulauf von 68,8 Gramm für Beispiel 8b ergab. Die Sumpf-Fraktionen aus Beispiel 8b, 47,8 Gramm, wurden als Zulauf für Beispiel 8c verwendet, wobei 18,1 Gramm Ethanol zugegeben wurden. In jedem Fall wurde die Temperatur des Stickstoff-Gases auf 180°C eingestellt. Die Temperatur des Kopf-Dampfes lag bei 171 bis 173°C.

[0090] In der unten gezeigten Tabelle bezeichnet „FD“ den Zulauf, „BT“ die Sumpf-Fraktionen, „OV“ die Kopf-Fraktion und „T“ die Falle. Die Zahlen hinter diesen Abkürzungen beziehen sich auf das Beispiel.

Strom	FD8a	BT8a	OV8a	TR8a
Masse, Gramm	73,0	37,0	36,1	13,7
freier NH ₃ , mmol	75,11	14,0	77,6	6,43
Laktamid, mmol	12,6	21,0	0,0	0,0

Strom	FD8b	BT8b	OV8b	TR8b
Masse, Gramm	68,8	47,8	20,0	18,1
freier NH ₃ , mmol	13,07	3,39	4,51	1,90
Laktamid, mmol	17,5	14,0	0,0	0,0

Strom	FD8c	BT8c	OV8c	TR8c
Masse, Gramm	65,9	31,4	34,5	33,0
freier NH ₃ , mmol	3,18	1,01	1,48	0,46
Laktamid, mmol	17,4	16,7	0,7	0,0

[0091] Es ist zu beachten, dass FD8a 75,11 mmol NH₃ enthielt, während der Strom BT8c 1,01 mmol NH₃ enthielt. Dies zeigt, dass das während dieses Verfahrens in drei Schritten 98,6% des freien Ammoniaks entfernt

wurden. Zu beachten ist, dass die Konzentration von Laktamid ein wenig zugenommen haben könnte, jedoch gab es bei der analytischen Methode für Laktamid eine beträchtliche Streuung. Tatsächlich schien die Gesamtmenge an Laktamid in jedem der Beispiele 8b und 8c abzunehmen. Wenn sie zunahm, so geschah dies nur um einen relativ kleinen Betrag. Dies spiegelt einen der Vorteile der vorliegenden Erfindung wieder, demzufolge niedrige Konzentrationen unerwünschter Nebenprodukte gebildet werden. Dies geschieht durch die Verwendung sorgfältig entworfener Massentransfer-Ausrüstung.

[0092] Der Zulaufstrom für Beispiel 8a und der Sumpf-Strom wurden mit einem enzymatischen Test hinsichtlich des Anteils von D-Milchsäure, bezogen auf Gesamt-Milchsäure, untersucht. Das Ergebnis zeigte, dass das Ausmaß der Racemisierung bei den drei Durchläufen des Reaktor-Zersetzers um 0,31% anstieg.

[0093] Eine chromatographische Analyse der Produkte aus den drei aufeinanderfolgenden Läufen zeigte, dass in jedem Lauf etwa 5% der gesamten Mol-Anzahl der Milchsäure in Ethyllaktat umgewandelt wurde.

Strom	Verhältnis der Mol-Anzahl von Ethyllaktat zu Gesamt-Mol-Anzahl von Ethyllaktat und Milchsäure
Zulauf für Beispiel 8a	0,0%
Analyse des Durchschnitt nach Beispiel 8a	5,4%
Analyse des Durchschnitt nach Beispiel 8b	9,8%
Analyse des Durchschnitt nach Beispiel 8c	14,6%

Beispiel 9

[0094] Dieses Beispiel unterschied sich von Beispiel 8a dadurch, dass frisch hergestelltes Ammoniumlaktat verwendet wurde. In beiden Fällen wurde Ammoniumlaktat durch Mischen von 30%igem Ammoniumhydroxid mit 50- oder 88%iger Milchsäure hergestellt. Die Mischung wurde dann schonend erwärmt, um eine Umwandlung der dimeren Milchsäure und des dimeren Ammoniumlaktats in monomeres Ammoniumlaktat zu ermöglichen. Wenn die Erwärmung zu schnell erfolgt, kann ein Teil des Ammoniaks ausgetrieben werden, bevor das Dimer umgewandelt ist. Anschließend wurde die Ammoniumlaktat-Brühe aufkonzentriert. Die Endkonzentration lag bei diesem Beispiel ein wenig höher als im Fall von Beispiel 8a.

[0095] Der Betrieb erfolgte wie bei Beispiel 8a bei 1517 MPa (220 psig).

[0096] Die Analyse der Ammoniumlaktat-Brühe ergab für dieses Beispiel einen Gehalt von 15,5% Ammoniak (was äquimolar wäre zu 81–82% Milchsäure) und 2,2% Laktamid. Dieser Zulauf enthielt höchstwahrscheinlich Ammonium-Laktoyllaktat wie auch Ammoniumlaktat.

[0097] Die Laktamid-Konzentration in dieser Mischung ähnelte der weniger konzentrierter Mischungen. Dies legt nahe, dass die Bildung von Laktamid erfolgt, wenn das 30%ige Ammoniumhydroxid mit der 50- oder 88%igen Milchsäure vermischt wird.

[0098] Die konzentrierte Ammoniumlaktat-Brühe wurde wie üblich unter Bildung einer Mischung, die ungefähr 10 Gew./Gew.-% Ammoniumlaktat in Ethanol enthielt, mit Ethanol vermischt und dem Strip-Reaktor zugeführt.

[0099] Bei diesem Beispiel erfolgte der Betrieb bei Heizungseinstellungen, die nahezu identisch waren mit denen der Beispiele 8a, 8b und 8c. Jedoch gab es bei diesem Beispiel eine wesentlich größere Kopf-Fraktion und weniger Sumpf-Fraktion (56 Gramm Sumpf-Fraktion und 153 Gramm Kopf-Fraktion). Dies könnte auf einen niedrigen Wassergehalt im Zulauf zurückzuführen sein. Für die Verdampfung von Ethanol ist weniger latente Wärme erforderlich als für die Verdampfung von Wasser, und somit verdampft ein bestimmter Wärmeeintrag mehr Ethanol als Wasser.

[0100] Trotz dieser Unterschiede wurden 91% der Masse an freiem Ammoniak in der Kopf-Fraktion entfernt.

Während der Zersetzung war die Gesamtmasse an Laktamid im Wesentlichen unverändert (4,85 Gramm Eintrag und 4,90 Gramm Austrag). Die Falle enthielt 3% des gesamten, im Zulauf vorliegenden Ammoniaks.

Beispiel 10

[0101] Bei diesem Beispiel wurde ein wenig zusätzlicher Zulauf verwendet, der für Beispiel 8a hergestellt worden war. Die Zuläufe für die Beispiele 8a und 10 waren somit identisch. Bei diesem Beispiel 10 war keine Bildung von Laktamid zu beobachten. Bei diesem Beispiel erfolgte der Betrieb bei 2344 kPa (340 psig) und 179–182°C. Die Wärmeeinstellungen waren im Vergleich zu früheren Läufen leicht erniedrigt. Bei diesem Lauf gab es nur eine kleine Menge an Kopf-Kondensat, 11,6 Gramm im Vergleich zum 111,3 Gramm an Sumpf-Rückstand. Die Sumpf-Fraktion enthielt 10% des Gesamt-Ammoniaks, der dem System zugeführt worden war, somit wurden 90% in der Kopf-Fraktion entfernt. Bei diesem Beispiel führte das kleine Kondensatvolumen jedoch zu einer zusätzlichen Ammoniakbeladung der Falle. Die Falle wurde scheinbar mit Ammoniak gesättigt und anschließend ging der überwiegende Teil des Ammoniaks in der Entlüftungsleitung verloren. Insgesamt wurden 23% des Ammoniaks in der Falle gesammelt, und scheinbar gingen 58% des Ammoniaks in der Entlüftungsleitung des Systems verloren.

[0102] Beispiel 9 und dieses Beispiel bestätigen die für Beispiel 8a gewonnenen Ergebnisse, dass eine Entfernung von 90% des Ammoniaks aus dem Reaktionszulauf mit einem einzigen Durchlauf von kurzer Zeitdauer in einem Stripp-Reaktor erreicht werden kann. Sie zeigen weiterhin, dass es keine merkliche Zunahme der Laktamid-Konzentrationen während dieser Reaktionszeit gibt. Dieses Beispiel zeigt, dass das System mit niedrigen Ethanol-Raten im Kopfabzug betrieben werden kann.

Beispiel 11

[0103] Bei diesem Beispiel ähnelten die Bedingungen denen von Beispiel 2, wobei jedoch eine Temperatur-Störung in der Apparatur auftrat. Die Temperaturen erreichten bis zu 240°C. Es wurden hohe Konzentrationen von Ethyllaktat hergestellt. Die Sumpf-Fractionen aus diesem Beispiel enthielten: 540 Gramm/Liter freie Milchsäure, 270 Gramm/Liter Ethyllaktat, und 70 Gramm/Liter Laktamid. Dies zeigt, dass selbst bei einer Verweilzeit von weniger als 50 Sekunden im Reaktor Ethyllaktat einfach gebildet werden kann.

Beispiel 12

Umwandlung von Milchsäure und Ethanol aus dem Zersetzer

[0104] In den oben beschriebenen Experimenten wurde normalerweise 1/20 bis 1/4 der Milchsäure in Ethyllaktat umgewandelt. Kinetische Daten aus der Umwandlung von 85% Milchsäure und Ethanol in Ethyllaktat wurden von Troupe und DiMilla veröffentlicht (1957, Industrial and Engineering Chemistry, Band 49, Nr. 5, Seite 847). Diese Daten können auf ein geeignetes kinetischen Modell übertragen werden und dann zur Vorhersage der Veresterungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen verwendet werden. Eine Extrapolation dieser Daten, die für eine durch starke Säure katalysierte Umwandlung bei 20 bis 100°C gewonnen worden waren, auf eine Situation mit schwacher Milchsäure als Katalysator mit Ethanol bei 180°C zeigt, dass 3,5 Minuten benötigt werden, um ausgehend von bestimmten Ausgangsbedingungen eine 90%ige Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht zu erhalten. Es ist anzumerken, dass diese Reaktion durch freie Milchsäure katalysiert wird. Wenn die Milchsäurekonzentration aufgrund der Bildung von Ethyllaktat abnimmt, sinkt die Veresterungsgeschwindigkeit, da weniger Katalysator zur Verfügung steht. Diese Vorhersage stimmt in vernünftiger Weise mit der durch die Erfinder gemessenen Umwandlung von 5% der Milchsäure während der Verweilzeit in deren Reaktor-Stripper-Einheit von 20–40 Sekunden überein.

Beispiel 13

[0105] Dieses Beispiel zeigt, dass die Erfinder die Reaktion auch in die andere Richtung verschieben können, und obgleich im oberen Abschnitt des Reaktors ein wenig Ethyllaktat gebildet wurde, fanden die Erfinder, dass in diesem Lauf das am Sumpf der Kolonne zugegebene heiße, trockene Stickstoffgas dahingehend wirkte, dass es jeglichen vorhandenen Ethanol abstrippte. Dies fördert die Gegenreaktion, nämlich die Hydrolyse des vorhandenen Ethyllaktats in freie Milchsäure.

[0106] Der Zulauf in diesem Lauf enthielt 23 Gew./Gew.-% Ammoniumlaktat, die als eine 90 Gew./Gew.-%ige wässrige Lösung bereitgestellt und dann unter Bildung einer homogenen Mischung in Ethanol gelöst wurde. Bei diesem Lauf wurde eine über 93%ige Entfernung von Ammoniak erreicht, und die Sumpf-Fraktion enthielt:

55,8 Gew./Gew.-% Milchsäure

2,35 Gew./Gew.-% Ethyllaktat

Milchsäure-Dimer, Rest-Ethanol, Wasser, Laktamid und Ammoniak auf 100%.

[0107] Somit wurde im Vergleich zu anderen, von den Erfindern durchgeführten Läufen die Bildung von Ethyllaktat drastisch reduziert, während gleichzeitig konzentrierteres Produkt hergestellt wurde.

Beispiel 14

[0108] Das Produkt aus dem Reaktor-Zersetzer kann für die Umwandlung der nicht umgesetzten Milchsäure in einem Reaktor mit Pfropfenströmungscharakteristik gehalten werden, um eine Gleichgewichtsmischung zu bilden. Diese Mischung kann dann in einen Entspannungsbehälter entspannt werden und das Ethyllaktat, der Ethanol und das Wasser über Kopf abgenommen werden. Nicht umgesetzte Milchsäure kann zusammen mit einer Mischung aus frisch zersetztem Ammoniumlaktat, Ethanol und Ethyllaktat in den Pfropfenströmungs-Reaktor zurückgeführt werden. Das System benötigt keinen zugegebenen Katalysator, da die freie Milchsäure als Katalysator fungiert. Dies hat den Vorteil, dass die schnelle Abkühlung in der Entspannungseinheit die Temperatur auf 120°C oder weniger sinken lässt, was die Reaktion im Wesentlichen stoppt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer organischen Säure, das die Schritte umfasst:

- (a) ein wässriges Verdünnungsmittel, ein Ammoniumsalz einer organischen Säure und einen Alkohol unter Bildung einer flüssigen Zulaufmischung zu vereinigen;
- (b) die Zulaufmischung in einem Reaktionsbehälter solange bei einer Temperatur zu erwärmen, die für die Zersetzung des Ammoniumsalzes der organischen Säure in Ammoniak und freie organische Säure ausreichend ist, und dabei die Mischung bei einem Druck zu halten, der ausreichend ist, um die Verdampfung des Alkohols zumindest teilweise zu unterdrücken, und die flüssige Zulaufmischung mit einem Gasstrom von erhöhter Temperatur in Kontakt zu bringen, wobei der Gasstrom von erhöhter Temperatur ein inertes Gas oder Alkoholdampf oder eine Mischung davon umfasst; den Ammoniak zu entfernen und so (i) einen dampfförmigen Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol enthält, und (ii) einen flüssigen Produktstrom, der freie organische Säure und Alkohol enthält, zu erzeugen, wobei bezogen auf die Gesamtmenge an Alkohol im dampfförmigen Produktstrom und im flüssigen Produktstrom zumindest etwa 10 Gew.-% im flüssigen Produktstrom vorliegen, und die durchschnittliche Verweilzeit der Zulaufmischung in dem Reaktionsbehälter zwischen 0,5 und 30 Minuten liegt; und
- (c) die freie organische Säure aus dem flüssigen Produktstrom zu gewinnen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Mischung in Schritt (b) solange bei einer Temperatur gehalten wird, dass die freie organische Säure zumindest teilweise mit dem Alkohol unter Bildung eines Esters der organischen Säure reagiert, und der Ester in dem flüssigen Produktstrom vorliegt und gegebenenfalls in Schritt (c) gewonnen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Druck in Schritt (b) ausreichend ist, um eine über 5 Gew.-% gehende Verdampfung des Alkohols zu vermeiden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Druck in Schritt (b) höher als 689 kPa (100 psig) ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gasstrom ein Gasstrom von erhöhter Temperatur ist, der, indem er mit der flüssigen Zulaufmischung in Kontakt kommt, zumindest teilweise das Erwärmen in Schritt (b) bewirkt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gasstrom ein Gasstrom von erhöhter Temperatur ist, der, indem er mit der flüssigen Zulaufmischung in Kontakt kommt, das Erwärmen in Schritt (b) bewirkt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei das Massenverhältnis des Gasstroms von erhöhter Temperatur zu der Zulaufmischung nicht größer als 0,4:1 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an Ammoniak in dem dampfförmigen Produktstrom wenigstens 80 mol-% der Menge an Ammonium im Zulauf entspricht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an Ester der organischen Säure in dem flüssigen Produktstrom wenigstens 10 mol-% der Menge an organischer Säure im Zulauf entspricht.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis von Ammoniumsalz der organischen Säure zu Alkohol in der Zulaufmischung zwischen 1:1 und 1:10 liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die flüssige Zulaufmischung eine, in einem Fermentationsverfahren hergestellte rohe oder teilweise gereinigte Kulturlösung enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die organische Säure unter Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die organische Säure unter Essigsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Hydroxyessigsäure, Brenztraubensäure, Itaconsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Propionsäure, beta-Hydroxybuttersäure und Mischungen davon ausgewählt ist.
14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Alkohol ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.
15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Alkohol unter Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, t-Butanol, i-Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol und Mischungen davon ausgewählt ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (b) die Zulaufmischung auf eine Temperatur von mehr als 100°C erwärmt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt (b) in einem Reaktionsbehälter erfolgt, der unter einer Destillationskolonne und einem Fallfilmverdampfer ausgewählt ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der Reaktionsbehälter eine Destillationskolonne mit Böden und mit beheizten Umlaufschleifen an einem oder mehreren der Böden ist.
19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der flüssige Zulauf vor dem Einleiten in den Reaktionsbehälter nicht vorerwärmt wird, dann jedoch in dem Behälter mit einer Aufwärmgeschwindigkeit von wenigstens 10°C/Minute erwärmt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der Ester der organischen Säure zumindest teilweise im dampfförmigen Produktstrom aus dem Reaktionsbehälter entfernt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Ammoniak auch durch Extraktion aus dem Reaktionsbehälter entfernt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Ester durch Extraktion aus dem Reaktionsbehälter entfernt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der flüssige Produktstrom einer zweiten Zulaufmischung beige-mengt wird, die wie in Schritt (b) erwärmt wird, und so ein zweiter dampfförmiger Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol umfasst, und ein zweiter flüssiger Produktstrom, der freie organische Säure, Ester und Alkohol umfasst, erzeugt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zulaufmischung ein basischer Katalysator zugefügt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der flüssige Produktstrom einem Reaktor mit Pfropfenströmungscharakteristik zugeführt wird, in dem zumindest ein Teil der nicht umgesetzten organischen Säure mit zumindest einem Teil des nicht umgesetzten Alkohols unter Bildung von weiterem Ester der organischen Säure reagiert, wodurch ein Gleichgewichtsgemisch erzeugt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei ein Dampfstrom aus dem Gleichgewichtsgemisch entfernt wird, und der Dampfstrom Ester der organischen Säure, nicht umgesetzten Alkohol und Wasser enthält und wobei die nicht umgesetzte organische Säure zurückgewonnen und in den Reaktor mit Pfropfenströmungscharakteristik zurückgeführt wird.
27. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der flüssige Produktstrom außerdem ein Amid der organischen Säure umfasst und das Amid zumindest teilweise durch Zugabe einer Mineralsäure in einen Ester der organischen Säure umgewandelt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die flüssige Zulaufmischung außerdem ein nicht-alkoholisches Lösungsmittel umfasst.

29. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Milchsäure und eines Esters davon, das die Schritte umfasst:

- (a) (i) eine wässrige, Ammoniumlaktat enthaltende Fermentationsbrühe und (ii) einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen unter Bildung einer flüssigen Zulaufmischung zu vereinigen;
- (b) in einem Reaktionsbehälter die flüssige Zulaufmischung im Gegenstrom mit einem Gasstrom von erhöhter Temperatur, der ein inertes Gas oder Alkoholdampf oder eine Mischung davon enthält, in Kontakt zu bringen;
- (c) die Zulaufmischung in dem Reaktionsbehälter auf 150 bis 280°C bei einem Druck von 1379 bis 4137 kPa (200 bis 600 psig) zu erwärmen, wobei die durchschnittliche Verweilzeit der Zulaufmischung in dem Reaktionsbehälter 0,5 bis 30 Minuten beträgt, so dass man (i) einen dampfförmigen Produktstrom, der Ammoniak, Wasser und Alkohol enthält, und (ii) einen flüssigen Produktstrom, der freie Milchsäure und Milchsäureester enthält, erzeugt; und
- (d) die freie Milchsäure und den Milchsäureester aus dem flüssigen Produktstrom zu gewinnen.

30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei das Erwärmen in Schritt (c) ausschließlich durch Wärmeübertragung von dem Gasstrom von erhöhter Temperatur auf die flüssige Zulaufmischung erfolgt.

31. Verfahren nach Anspruch 29, wobei das Erwärmen in Schritt (c) zumindest teilweise durch Durchleiten der flüssigen Zulaufmischung durch einen Wärmetauscher, der sich außerhalb des Reaktionsbehälters befindet, erfolgt.

32. Verfahren nach Anspruch 29, wobei die flüssige Zulaufmischung vor der Zufuhr in den Reaktionsbehälter nicht vorerwärmt wird, dann jedoch in dem Behälter mit einer Aufwärmgeschwindigkeit von wenigstens 10°C/Minute erwärmt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

