



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102026953 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 200980116973. 9

C07D 307/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

20085336 2008. 04. 21 FI

US 2684982 A, 1954. 07. 27,

CN 101020629 A, 2007. 08. 22,

李凭力等. 糠醛生产工艺的发展. 《林产工业》. 2006, 第 33 卷 (第 2 期),

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 11

审查员 孙颖帼

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2009/050311 2009. 04. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/130386 EN 2009. 10. 29

(73) 专利权人 凯米罗总公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 J·鲁纳宁 P·奥伊纳斯

T·尼西宁

(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 柳冀

(51) Int. Cl.

C07C 51/48 (2006. 01)

C07C 53/02 (2006. 01)

C07C 53/128 (2006. 01)

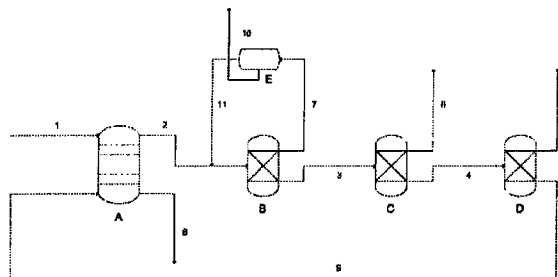
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

用于回收甲酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于从生物质中回收具有至少 50%，最优选至少 95% 的浓度的高纯度浓甲酸的方法，其中将包含乙酰丙酸和可能的糠醛的含水液体混合物经过液液萃取步骤，然后回收糠醛、甲酸和乙酰丙酸。



1. 用于从由生物质降解得到的包含甲酸、乙酰丙酸和不超过 10wt% 的糠醛的含水液体混合物中分离和回收浓甲酸的方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

i. 使用萃取剂将所述混合物经过液液萃取,所述萃取剂单独选自自由以下构成的组或由以下构成的组的任意组合形式:叔磷氧化物、 C_8-C_{12} 脂肪醇、有机磷酸酯,得到包含所述萃取剂、甲酸、乙酰丙酸、糠醛和不超过 5wt% 水的有机相以及基本上包含水的水相,并将所述水相与所述有机相分离,和

ii. 通过形成糠醛-水共沸混合物从步骤 i 获得的所述有机相中回收糠醛,将糠醛回收中形成的水相循环回到步骤 ii 的进料中,和

iii. 通过蒸馏从步骤 ii 获得的所述有机相中回收具有至少 50wt% 的浓度的形式的甲酸,和

iv. 从步骤 iii 获得的所述有机相中回收乙酰丙酸或乙酰丙酸盐。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于其另外包括将所述萃取剂循环回到液液萃取步骤 i 中的步骤 v。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于其另外包括将从液液萃取步骤 i 分离出的所述水相循环回到生物质的降解工艺中的步骤 vi。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述生物质包括包含具有在所述生物质的水解过程中至少部分转化为糠醛的组分的碳水化合物的纤维素生物质材料。

5. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述含水液体混合物包含至多 10wt% 的甲酸、至多 15wt% 的乙酰丙酸和至多 10wt% 的糠醛。

6. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 ii 中通过蒸馏回收糠醛和 / 或在步骤 iv 中通过蒸馏回收乙酰丙酸或通过中和回收乙酰丙酸盐。

7. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 i 中所述含水液体混合物与所述萃取剂之比为 1 : 1-4 : 1。

8. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述含水液体混合物包含至少一种无机酸。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于无机酸的含量至多为 10%。

10. 权利要求 8 的方法,其特征在于无机酸的含量为 1-5wt%。

11. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 i i i 中回收的甲酸的浓度为至少 85wt%。

12. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iii 中回收的甲酸的浓度为至少 90wt%。

13. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iii 中回收的甲酸的浓度为至少 95wt%。

14. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iv 中以具有至少 50wt% 的浓度的形式回收乙酰丙酸。

15. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iv 中以具有至少 80wt% 的浓度的形式回收乙酰丙酸。

16. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iv 中以具有至少 85wt% 的浓度的形式回收乙酰丙酸。

17. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iv 中以具有至少 90wt% 的浓度的形式回收乙酰丙酸。

18. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iv 中以具有至少 95wt% 的浓度的形式回收乙酰丙酸。

19. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 ii 中以具有至少 85wt%的浓度的形式回收糠醛。

20. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 ii 中以具有至少 90wt%的浓度的形式回收糠醛。

21. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 ii 中以具有至少 95wt%的浓度的形式回收糠醛。

22. 权利要求 1 的方法,其特征在于在步骤 iii 的进料中水与甲酸之比为 1 : 6 或更小。

用于回收甲酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从生物质中回收浓甲酸。

背景技术

[0002] 生物质（例如纸浆、废纸、造纸厂污泥、城市废纸、农业残渣、稻草、木本植物、棉材料和来自造纸的纤维素细粉等）可以再转化为有用的平台化学物质。对于用于回收工业有兴趣的化学物质的工艺，这需要充分的经济性和合理的工艺可行性。

[0003] 通过生物质（例如纤维素，其是由葡萄糖单元构成的天然聚合物，在地球上可大量获得）的酸催化水解可得到多种有兴趣的散装化学物质。一种有吸引力的选择是通过酸处理将葡萄糖转化为乙酰丙酸（IUPAC 学名：2-羟基-丙酸，即 4-氧代戊酸，即乙酰基丙酸）。在下文中，将俗名乙酰丙酸用作该化合物的名称。乙酰丙酸是用于燃料添加剂、聚合物和树脂前体的通用结构单元。

[0004] 两种不同的方法通常用于纤维素的酸催化水解。第一种是在低操作温度（20-50℃）使用高浓度的矿物酸（例如 15-16N 的 HCl 或 31-70wt% 的 H₂SO₄）作为催化剂。主要缺点是酸回收的高操作成本和使用昂贵的结构材料用于水解器和该酸回收系统。第二种方法是在高操作温度（170-240℃）使用高度稀释的酸。该方法是有利的，有大量的使用该方法的研究工作。

[0005] 对于将生物质转化为羧酸有几个公开文件，但其均未以足够的纯度经济地并且选择性地同时回收乙酰丙酸和甲酸。大多数公开文件都公开了用于将碳水化合物材料转化为有机酸（例如乙酰丙酸和甲酸）和糠醛的方法。在文献中转化生物质的程序中并未描述特别用于甲酸的纯化方法。

[0006] 几个公开文件公开了一般而言从其混合物中分离和回收甲酸（或更典型地羧酸）和乙酰丙酸或糠醛。未能发现具有适用于进一步应用的纯度的源自生物质的甲酸的实际回收（尤其是浓甲酸的回收）。

[0007] EP 365 665、EP 873 294 和 Hayes 等在 Kamm, Gruber, Kamm: Biorefineries-Industrial Processes and Products, Vol. 1, p. 139-164 及其参考文献中公开了高度稀释的酸工艺的实例。这是使用两步水解的商业化技术，用稀矿物酸（例如硫酸）分解包含碳水化合物的生物质以得到能够进一步转化为乙酰丙酸和其它化学产物（例如四氢呋喃）的中间化学物质（例如羟甲基糠醛或糠醛）。该生物质转化工艺的优点是降低了国家的垃圾填埋场中的废物吨数，以及降低了对用于制备石化产品的进口油的依赖性。尽管能够通过几种方法合成乙酰丙酸，但通常其生成大量的副产物和难处理的材料，或者需要昂贵的原料。然而，由于其两个反应器的系统，因此该方法消除了包括副产物生成和所产生的分离问题的乙酰丙酸制备的很多现有问题。

[0008] EP 873 294 公开了一种方法，其中：

[0009] (1) 将该含碳水化合物的材料（例如纤维素、半纤维素和淀粉）与酸水溶液混合以形成浆液。

[0010] (2) 将包含碳水化合物(例如葡萄糖、半乳糖或类似的分子)的纤维素和淀粉在酸性条件中分裂成己糖单体。随着该反应在升高的温度和压力下继续,该己糖单体转化为羟甲基糠醛和其它中间产物并进一步转化为乙酰丙酸和甲酸。该反应是在两阶段的化学反应器中进行的。第一阶段是在 210-230°C 和约 30 巴的压力操作的短接触时间管式反应器,第二阶段反应器是在 195-215°C 和约 15 巴的压力操作的具有较长停留时间的连续搅拌釜反应器。如果作为原料包括含半纤维素的材料,那么其同时转化为己糖和戊糖单体和低聚物。该戊糖进一步降解为糠醛。

[0011] (3) 通过调节温度和压力将具有最高挥发性的组分(水、甲酸和糠醛)从该混合物中气化并冷凝。

[0012] (4) 通过过滤从含木质素的固体材料中分离出含较低挥发性的乙酰丙酸的馏分。

[0013] 在 Hayes 等的文章中,提及了由 6-碳糖的质量计算的纤维素产率约为 50% 乙酰丙酸、20% 甲酸和 30% 焦油的处理。来自 5 碳糖的糠醛的质量产率约为 50%。因此,产生的每吨乙酰丙酸产生 400kg 甲酸。显然需要平行于其它平台化学物质有效并同时回收甲酸。

[0014] US 2007/0100162 涉及乙酰丙酸的制备,并公开了通过引入包含糠醛、乙酰丙酸、可通过各种类型的反应(例如加氢)由糠醛得到的化合物或由乙酰丙酸得到的化合物的溶剂能够促进木质纤维素或纤维素材料的液化。然后在原料中的固含量能够高达 50%,而在 EP 873 294 中需要 20-40% 的浆液浓度。其中并未教导如何从该工艺制备的含水溶液中回收浓甲酸。

[0015] US 4 401 514 公开了用于从植物或植物性物质的酸性水解产物中回收或萃取化学物质(例如糠醛、甲酸、乙酸和其它有机化学物质)的方法。该公开内容的目的是提供萃取回收的糠醛的非常能量节约的方式。在该方法的糠醛回收步骤过程中,得到包含糠醛、甲酸、乙酸和水的混合物。进一步可以将该混合物蒸馏以分离出包含一些残余的乙酸和糠醛的水和甲酸的共沸混合物以及包含糠醛和乙酸的混合物。为了将甲酸从其共沸混合物中作为浓酸分离出来,需要相当大量的另外的能量。进一步地,其中没有教导如果乙酰丙酸存在于该混合物中其的影响或处理。

[0016] W02005070867 公开了用于从包含例如乙酰丙酸、甲酸和糠醛的含水混合物中回收乙酰丙酸的反应萃取方法,其中首先将该混合物与水不混溶的液体酯化醇在催化剂的存在下在 50-250°C 接触以生成乙酰丙酸和甲酸的酯。这些酯与该醇和糠醛一起保留在有机相中。依照该发明,能够通过使用不同的后续分离方法(蒸馏,例如反应蒸馏)从该有机相中分离所需的乙酰丙酸和所有其它化合物。通过酸水解将甲酸酯转化为甲酸并同时通过蒸馏与醇分离。该分离方法尚未实验证实且已知是非常复杂的。同样可从该有机相中作为酯得到甲酸,需要进一步处理以回收纯酸。

[0017] US 20030233011 公开了用于处理由生物质水解得到的混合物的方法,如下:首先将固相除去,并通过倾析除去糠醛。然后,将包含乙酰丙酸、甲酸和水的混合物与烯烃接触以生成乙酰丙酸和甲酸的酯。然后用与水不混溶的有机溶剂萃取这些酯。在将水层分离出来之后,通过蒸馏从该溶剂中分离出这些酯,并将萃取溶剂循环使用。该溶剂可以选择以使其能够平行于乙酰丙酸和甲酸的酯用作燃料添加剂。依照该参考文件,该与烯烃的反应能够与该萃取工艺同时进行。该方法不包括回收酸形式的甲酸。

[0018] US 6054611 公开了在比 EP 873 294 中的温度低的多的条件下操作的方法,导致

更长的多的反应时间和更低的容量。通过气相色谱方法进行乙酰丙酸、糠醛和水的分离。在实施例 1 中还提及了常规的蒸馏,但该物流不包含甲酸。乙酰丙酸作为乙酰丙酸烷基酯得到。

[0019] FI 117633 公开了在制浆工艺中回收并循环甲酸、乙酸、水和糠醛的混合物的方法。该混合物不包含乙酰丙酸。该分离是通过一系列的蒸馏塔进行的,其使用糠醛作为蒸馏助剂以将主要部分的水作为糠醛-水共沸混合物分离出来。在该蒸馏中,所述混合物包含几种共沸混合物,这使得蒸馏成为纯产品变得复杂。将甲酸和乙酸的混合物循环到制浆工艺中,其既未公开也未考虑有关如何将这此酸分离成纯产品。

[0020] 在很多情况中,作为生物质降解的结果生成的羧酸是作为稀水溶液得到的。蒸馏是用于从水溶液中纯化分离的物质的显而易见的方法,但至于考虑能量效率,如此的蒸馏不是最佳的选择。除此之外,一些组分(例如甲酸)可以与水形成共沸混合物,这使得很难分离为纯组分。该分离能够通过并联或串联设置几个蒸馏过程和设备而实现,但那样分离和设备的能量成本将增高。此外,不使用具有多个蒸馏阶段或塔板的大塔而分离为单独组分是不可行的。

[0021] 多种化学物质的分离可以基于液液萃取方法。甚至用不溶于或微溶于水的萃取溶剂或用溶剂混合物已经从稀水溶液中分离出羧酸。然而,萃取剂的效率通常并不令人满意地足以产生纯组分。

[0022] US 5 399 751 通过比较公开了用于从包含乙酸、甲酸和水的水溶液中回收甲酸的方法。在该混合物既不存在糠醛也不存在乙酰丙酸。该程序描述如下:1) 将该水溶液与由混合三烷基氧化磷构成的溶剂在液液萃取塔中接触产生两相,其中该含水萃余相的酸和溶剂含量较低。在该有机溶剂相中萃取脂肪酸。该溶剂在水中具有较低的混溶性和溶解度。使用由 Cytec Industries 制备的包含所述混合物的 Cyanex 923 在实施例中作为该液体萃取剂。2) 将该富含酸的溶剂在第一蒸馏塔中脱水以除去大多数水。3) 将该第一塔的塔底物引向第二塔,在其中将酸从该溶剂中汽提出来,将溶剂循环回到萃取阶段。4) 在第三蒸馏塔中将甲酸和乙酸的混合物分离成单独的部分。该公开内容未对源自生物质的包含化学物质(例如糠醛或乙酰丙酸)的混合物的影响和可能的处理提供任何建议。

[0023] EP 0 038 317 公开了用于从生物质中回收的酸水解产物中(特别是从废硫酸盐碱液中)萃取糠醛、甲酸和乙酸的方法。该馏出物与 EP873294 中公开的来自水解反应器的包含糠醛、乙酸、甲酸和水的那种相似,将其经过液液萃取。使用三辛基氧化磷在脂肪族烃中的混合物作为用于萃取所述有机化合物的萃取剂。将水作为萃余相去除,将该有机萃取剂相经过一系列蒸发和蒸馏工艺以将糠醛和乙酸作为单独的流回收。将包含甲酸馏分的剩余的不纯混合物循环回到生物质水解中。并未作为纯产物得到甲酸或浓甲酸。

[0024] 从 WPINDEX AN 2000-506302[46] 重新得到的 CN1254705 的摘要公开了用在煤油中的含磷萃取剂分离和浓缩甲酸以制备溶剂混合物的方法。通过对溶剂相的蒸馏,该发明的甲酸的质量浓度大于 85%。来自蒸馏的塔底溶剂能够重新利用。未公开最初混合物的含量和其它组分在蒸馏和萃取中的作用。

[0025] WO 0146520 通过用醚(例如二异丙基醚)萃取处理来自纸浆制备(例如 Milox 和 Acetosolv 工艺)的包含羧酸(主要是甲酸)和水和木质素和痕量糠醛和乙酸的废液。在萃取之后,从溶液中将萃取试剂蒸馏出来,得到作为残余产品的甲酸。甲酸和乙酸不分离。

此外,提到了糠醛,但未公开其对蒸馏和萃取的性能和影响。

[0026] 可以得到几种其它的针对从其含水混合物中分离羧酸和酸混合物(例如乙酸和甲酸)的公开文件。但这些方法均未描述用于从生物质中回收作为浓酸的甲酸或从其混合物中与乙酰丙酸和/或糠醛一起回收的经济可行的途径。

[0027] 在W002053524中,用醚(例如二异丙基醚,与W00146520中类似)萃取有机酸(例如甲酸和乙酸)。通过蒸馏回收该萃取剂。将该有机酸作为蒸馏的残余液回收。在分离乙酸和甲酸中,使用蒸馏助剂(例如环戊烷)破坏该共沸混合物。然而未包含糠醛。

[0028] 如果原料包含戊糖,由生物质降解(例如在升高温度和压力的水解)得到的溶液能够包含糠醛。在一些情况中糠醛能够转化为其衍生物,例如糠醇、甲基糠醇、甲基呋喃、糠酸、糠胺、呋喃及其其它衍生物。在文献中提及了糠醛催化加氢为甲基呋喃和进一步成为甲基四氢呋喃或成为糠醇和进一步成为乙酰丙酸。

[0029] 现有技术公开了几种回收来自生物质降解的工业有用组分(包括糠醛或乙酰丙酸)的方法。可以将含水的羧酸或其混合物分离出来和/或循环回到更早的工艺阶段中。然而,还不能得到用于从在生物质的反应预处理中得到的包含其它脂肪酸(例如乙酰丙酸和/或糠醛)的混合物中技术上可行地回收浓甲酸的经济且能量有效的方法。

[0030] 该稀水相和包含乙酰丙酸或乙酰丙酸和糠醛以及甲酸的混合物使得从其混合物中经济地回收浓甲酸非常困难。

[0031] 本发明的目的是从生物质降解混合物中经济并有效地回收浓甲酸。

[0032] 本发明地另一目的是从其含水混合物中经济并有效地与乙酰丙酸和任选的糠醛一起回收浓甲酸。

发明内容

[0033] 本发明提供了用于经济且有效地从来自生物质的反应处理的包含其它脂肪酸(例如乙酰丙酸或糠醛)的混合物中以尽可能浓的形式回收甲酸的工业上可适用的方法。由于甲酸和糠醛与水形成共沸混合物,因此通过蒸馏分离作为浓平台化学物质的甲酸已经被认为既不是容易的又不是能量有效的。

[0034] 本发明人发现了一种预处理方法,首先通过液液萃取从来自生物质降解的包含甲酸、乙酰丙酸和糠醛的稀液体混合物中除去过量的水并然后将剩余的残余水再循环,适宜地促进甲酸的蒸馏以得到浓工业等级的平台化学物质。特别地,申请人发现在甲酸回收蒸馏之前,在糠醛共沸混合物的蒸馏中,特定量的水对于形成该糠醛-水共沸混合物是关键性的,在该冷凝物的相分离之后将水循环到进料流中能够用于调节所需要的水量。申请人发现从进一步引向甲酸回收蒸馏的该有机流中分离关键部分的水是有用的,因为在本发明中需要浓甲酸作为产品。

[0035] 本发明提供了如权利要求1中所限定的用于从由生物质降解得到的包含乙酰丙酸和任选的糠醛的含水液体混合物中有效地分离和回收浓甲酸的方法。

[0036] 所述方法的优点是作为具有至少50wt%(优选至少80wt%,更优选至少85wt%,最优选至少90wt%,例如95wt%)的浓度的浓缩形式的基本纯的产品得到甲酸。所得到的浓度取决于待从中分离甲酸的混合物中的水含量和所选择的操作参数(例如用于该分离工艺的温度、压力和能量输入、进料速率和在例如蒸馏中的回流比)。该术语“回流比”表示

返回蒸馏塔顶部的冷凝的混合物的量与去除到接收容器中的冷凝物的量之比。该回流比越高,在该蒸馏塔中能够发生更多的气/液接触。因此较高的回流比表示更高纯度的馏出物和因此更慢的馏出物收集速率。

[0037] 将乙酰丙酸作为浓酸(优选浓度为至少 50wt%, 优选至少 80wt%, 更优选至少 85wt%, 最优选至少 90wt%, 尤其例如至少 95wt%) 或者作为其盐(即乙酰丙酸盐)回收。优选将一部分该乙酰丙酸循环回到该水解过程或其它纯化过程中。

[0038] 进一步地,如果待降解的生物物质包含戊糖,那么通常平行于乙酰丙酸回收糠醛。该回收是通过共沸蒸馏进行的,例如在 1atm 的压力蒸馏包含约 68wt% 的水和约 32wt% 的糠醛的混合物并随后相分离以得到浓糠醛,优选以具有至少 85wt% (更优选至少 90wt%, 最优选至少 95wt%, 剩余基本为水) 的浓度的形式。

[0039] 由此得到的浓甲酸可容易地用于其常规应用,例如在例如织物染色和精整中的化学反应物、抗菌和消毒化学物质、除石灰污垢剂、皮革鞣制化学物质、青贮添加剂或防腐剂组分。对于需要特定纯度的应用(例如药物),可以通过常规方式进一步净化该产品。进一步地,其可以用于制备甲酸衍生物,例如用于各种应用的甲酸盐或酯。

[0040] 所得到的糠醛通常用作石化精炼中的溶剂用于萃取二烯烃。糠醛可以作为其本身或作为衍生物(例如糠醇)使用或与苯酚、丙酮或脲一起用于制备固体树脂。糠醛也在呋喃和四氢呋喃的制备中用作化学中间体。

附图说明

[0041] 图 1. 用于制备浓甲酸、糠醛和乙酰丙酸的方法的示意图,其中使用萃取剂,其沸点高于乙酰丙酸。

[0042] 图 2. 用于制备浓甲酸、糠醛和乙酰丙酸的方法的示意图,其中使用萃取剂,其沸点低于乙酰丙酸。

[0043] 图 3. 用于制备浓甲酸、糠醛和乙酰丙酸盐的方法的示意图,其中通过倾析将萃取剂与该乙酰丙酸盐溶液分离。

[0044] 图 4. 用于制备浓甲酸、糠醛和乙酰丙酸盐的方法的示意图,其中通过过滤将萃取剂与该乙酰丙酸盐溶液分离。

具体实施方式

[0045] 在本发明中的术语“生物物质”表示纸浆、废纸、造纸厂污泥、城市废纸、农业残渣、稻草、木本植物、棉材料和来自造纸的纤维素细粉或可以转化为甲酸和乙酰丙酸和任选的糠醛的任意生物物质。优选地,使用含碳水化合物的纤维素材料(例如废木材、废纸、来自造纸的初沉淀污泥)用作生物物质原料。任选地,该含碳水化合物的纤维素生物物质材料包含在生物材料水解中至少部分转化为糠醛的组分(例如戊糖)。

[0046] 可以通过任意已知的方法降解或处理该生物物质以提供包含为甲酸和乙酰丙酸和任选的糠醛适合的前体的混合物。优选地,该待通过依照本发明的方法处理的混合物是由酸水解得到的,因为该方法已经正式是实用的方案,且与例如生物或细菌处理相比在技术上是可行的。该待处理的混合物能够通过通过在升高的操作温度和相应压力(优选在 150-250°C 的温度和 10-40 巴的压力)的无机酸水解处理得到。

[0047] 在本发明中的术语“混合物”表示含水液体混合物。该混合物适用于通过下述本发明的方法进一步处理。优选地,该混合物适用于通过常规液液萃取装置的液液萃取过程,允许存在一些固体,优选小于 5wt%,更优选小于 1wt%,但其中该固体的含量必须足够低以不会干扰该萃取过程。该混合物优选包含不超过 10wt%的甲酸,优选地不超过 15wt%的乙酰丙酸和不超过 10wt%的任选的糠醛。该混合物可以进一步包含一种或多种无机酸和/或乙酸。乙酸可以是在半纤维素的降解中通过戊聚糖的糖部分形成的。更优选的浓度对于甲酸为 1-5wt%,对于乙酰丙酸为 3-8wt%,对于任选的糠醛为 1-5wt%,对于任选的无机酸不超过 10%,优选为 1-5wt%,余量为水。

[0048] 本发明提供的方法包括通过使用至少以下步骤从由生物质降解得到的包含乙酰丙酸和任选的糠醛的含水液体混合物中分离和回收至少浓甲酸:

[0049] i. 通过使用萃取剂将该包含甲酸和乙酰丙酸和任选的糠醛的混合物经过液液萃取,由此得到包含萃取剂、甲酸、乙酰丙酸和任选的糠醛的有机相,和基本上包含水且优选另外包含无机酸的水相。通过重力将该水相从该有机相中分离出来并除去。

[0050] ii. 任选地,优选通过蒸馏和重力分离从该有机相中分离并回收糠醛。在除去该水相之后,该有机相包含从步骤 i 得到的糠醛、甲酸和乙酰丙酸。

[0051] iii. 通过蒸馏从该有机相中回收浓度为至少 50wt%的作为浓酸的甲酸。该有机相包含来自步骤 i 或任选地来自步骤 ii 的甲酸和乙酰丙酸。

[0052] iv. 从该有机相中回收乙酰丙酸或乙酰丙酸盐。该有机相包含通过蒸馏从步骤 iii 得到的乙酰丙酸。

[0053] 优选地,依照本发明的方法包括另一循环步骤 v,回收并循环在除去甲酸、乙酰丙酸和任选的糠醛之后仍存在于有机相中的所述萃取剂。将该萃取剂作为进料循环回到萃取步骤 i 中。该萃取剂可以由步骤 iv 中的蒸馏作为底部产物(例如图 1 中的流 9)或作为冷凝的塔顶产物(图 2 中的流 9)得到。可替代地,该萃取剂是从步骤 iv 中的倾析罐中作为塔底产物(参见图 3 中的流 7)或作为来自过滤的滤出液(参见图 4 中的流 7)得到。

[0054] 优选地,步骤 ii 包括另一循环步骤 vi,其中将来自糠醛分离的残余含水组分(图 1 中的流 11)再循环到步骤 ii 进料中。

[0055] 优选地,依照本发明的方法包括另一循环步骤 vii,其中将步骤 i 中分离的水相(图 1 中的流 6)循环回到之前用于生物质降解的过程。可以将该水相循环回到例如生物质酸水解中。待循环的水相可以仍包含一些甲酸、乙酰丙酸和糠醛(如果在步骤 i 的混合物中存在)。最优选地,待循环的水相基本不包含有机酸。优选地,水相包含至少一种在该酸水解中需要的无机酸。

[0056] 萃取是基于化学差别而非物理性质的差别而分离组分的过程。萃取包括将溶液与萃取剂(与最初的试剂和/或溶剂不混溶的另一种试剂和/或溶剂)接触。在该溶液中所包含的溶质溶于该萃取剂中。在添加该萃取剂之后,由于相之间的密度差而形成两相。该萃取剂以使得该溶液中的溶质对该添加的萃取剂更具亲和性的方式选择。因此,发生该溶质从该溶液到该萃取剂的传质。发现液液萃取可用于从形成本发明的含水液体混合物的稀酸性溶液中除去大部分的水。

[0057] 在第一步骤中,将来自该生物质降解的包含甲酸、乙酰丙酸、水和任选的糠醛的混合物(图 1 中的流 1)引向常规的液液萃取装置(图 1 中的 A)。在适当的液液萃取设备的

选择中,优选传质的接触面积最大化,适当调节分离相的流量用于使溶质回收率最大化。优选用于液液萃取的设备如下:首先,接触塔能够用于大多数液液萃取系统。在这些塔中,内部填料、塔板或喷雾器提高了待混合的两种液相的表面积。这也可以使得该溶液能够在该接触塔中运行通过更长的流动路径。在塔填料的选择中,需要选择被连续相最佳润湿的材料。该塔中的流动应当是逆流。其次,离心接触器(contractor)优选用于其中相之间的密度差较小(优选小于4%)的液液萃取的系统。这种类型的系统应当用于需要多个平衡阶段的过程中。第三,也可以使用通常需要大体积容器和高液体需求量的在每个室中具有一个平衡阶段的混合器-沉降器。

[0058] 无论该设备选择哪种,液液萃取过程中的操作变量(例如操作温度、操作压力、进料流量以及进入流的组成和温度和压力)都是待分配的。该压力和温度必须选择使得所有组分都保持在液相中。优选地,该液液萃取中的压力小于3巴,更优选使用大气压,例如1巴,该温度优选低于100°C,更优选为20-100°C,最优选为30-60°C。

[0059] 通过使用与水不相混溶的或微溶于水的有机萃取剂将引入步骤i的包含甲酸、乙酰丙酸、水以及优选另外包含至少一种无机酸和任选的糠醛的混合物(图1中的流1)经过液液萃取,有机化合物通过溶解转移到所述有机萃取剂中。作为结果,得到两个具有不同密度的单独相:即得到由萃取剂、甲酸、乙酰丙酸和任选的糠醛构成的有机相,和基本上由水组成(优选另外包括至少一种无机酸)的水相。

[0060] 该含水液体混合物与供给到萃取步骤i中的萃取剂之比应当为1:1-4:1,优选2:1-4:1。

[0061] 该混合物中的无机酸可能源自之前的生物质降解过程(例如酸水解)。无机酸在该混合物中的含量优选不超过10wt%,更优选为1-5%。优选该无机酸是硫酸。在该萃取步骤i中将该酸分离出来,其基本上所有(优选至少95%)保留在分离出的水相中。可以将该酸与该水相一起循环回到例如酸水解中。发现浓无机酸的存在甚至可以有利于该液液萃取设备中的分离。

[0062] 该待在步骤i中经过萃取的混合物可以另外包含少于10wt%的乙酸,优选少于5wt%,更优选为0-3wt%,取决于该生物质降解所用的工艺。在液液萃取中大多数乙酸将被转移到有机相中,优选在该混合物中最初存在量的少于10wt%保留在水相中。

[0063] 依照本发明的萃取剂包含至少一种萃取溶剂和/或至少一种萃取试剂。该萃取试剂的选择取决于归因于以下的分离效率:有机相和水相之间不同的密度,相的溶混性,取决于由偶极矩和介电常数确定的极性的溶质对该萃取剂的溶解。萃取剂的沸点可以低于或高于乙酰丙酸的沸点。因此该萃取剂可以是纯的萃取试剂、萃取试剂的混合物、在溶剂或溶剂混合物中的有效萃取试剂、在溶剂或溶剂混合物中的几种萃取试剂。可以使用所有公知的萃取剂或其组合以及满足上述标准的用于液液萃取中的类似试剂。作为实例,例如在Lo和Baird的Handbook of Solvent Extraction(1991)中可以发现适合的萃取剂,尤其对于从水溶液中萃取羧酸,可见于US 5 399 751、US 4 401 514、US 2003/0036664、US 4 217 460、WO 02/053524,尤其对于萃取乙酰丙酸,可见于Shil'nikova and Sharkov, Angew. Chem. Chem. Fabrik(1965), 14, 147-51。

[0064] 依照本发明,能够用选自胺、酰胺、氧化膦、脂肪酸或其酯、脂肪醇、酮、醚、有机磷酸酯和取代脲衍生物的萃取剂萃取来自生物质分解的含水酸性溶液。优选的萃取剂是叔

胺、仲或叔酰胺、叔膦氧化物、叔磷酸酯、 C_5-C_{12} 脂肪酸、 C_8-C_{12} 脂肪醇和烷基脲衍生物。更优选的萃取剂是叔辛基、己基或辛基-己基-氧化膦（例如 Cyanex 923）或其混合物；磷酸三辛酯、甲基乙基酮、辛醇和四丁基脲。在优选实施方式中，用作溶剂的萃取剂是长链脂肪族烷烃。更优选的用作溶剂的萃取剂是脂肪族烃或具有芳香族或脂肪族取代基的脂肪族烃或其混合物，例如癸烷或煤油或二苯基烷烃。

[0065] 优选用最少量的有机萃取剂进行萃取，因为萃取和蒸馏中的溶液量越多，设备的尺寸越大，资金成本就会越高。注意到由于甲酸和硫酸造成的腐蚀环境，因此该设备的材料要求很高。优选例如经涂覆或覆层的钢、铝、钛和复式 (duplex) 的材料。进一步地，该溶液的体积越小，蒸馏中的能量需求就越低。

[0066] 来自之前过程的待萃取的混合物中的任何不溶固体（例如焦油）都保留在较重的水相中。

[0067] 在优选实施方式中，在萃取步骤 i 中，不需要除去所有可能的糠醛、甲酸和乙酰丙酸，因为这些化学物质可以在水相中循环回到用于生物质降解的之前的工艺阶段中（例如水解步骤）。与其在该萃取步骤 i 中的进料量相比，循环回去的水相优选包含不超过 25wt% 的糠醛和不超过 5wt% 的乙酰丙酸，最优选循环回去的水相基本上不包含糠醛或乙酰丙酸。因为不需要在该液液萃取中得到化学物质的完全回收，因此可以降低设备和试剂成本并因此降低投资和操作成本。

[0068] 在该液液萃取步骤 i 中，来自进料含水液体混合物的优选 70wt%，更优选 90wt%，最优选 95wt% 的水转移到水相中。

[0069] 随着该水相循环回到生物质降解（例如水解）中，仍包含一些水的有机相（图 1 中的流 2）如果其包含糠醛则经过步骤 ii（图 1 中的 B）或者如果不存在糠醛则经过步骤 iii（图 1 中的 C）。

[0070] 如果来自步骤 i 的该有机相包含糠醛，在步骤 ii 中将该糠醛分离并回收。通过蒸馏将待回收的糠醛分离出来，其中将糠醛和水作为蒸馏塔塔顶的糠醛-水共沸混合物蒸气从有机相中分离出来（图 1 和 2 中的 B）。进入糠醛蒸馏步骤 ii 中的有机相进料（图 1 中的流 2）包含优选不超过 5wt%，更优选 1-5wt%，最优选 1-4wt% 的水。该水的存在对于将糠醛从有机相中完全排出是有利的。如果在该蒸馏步骤的进料中没有足够的水，那么可能需要额外的水进料。

[0071] 将该气化的共沸糠醛-水混合物冷凝，由于不同的密度，在倾析容器或相分离罐（图 1 中的 E）中形成两个不混溶的相。通过重力将该水相作为较轻相与有机相分离开。从该有机相中将糠醛（图 1 中的流 10）以具有至少 80wt% 的浓度的形式回收。在室温该糠醛有机相包含优选至少 85wt% 的糠醛，更优选至少 90wt%，最优选 95wt%，余量基本上是水。

[0072] 来自该倾析容器的水相包含优选不超过 10wt% 的糠醛，其余基本上是水。优选将该水相（图 1 中的流 11）循环并合并到在糠醛的共沸蒸馏之前的进料流（图 1 中的流 2）中，由此调节水-糠醛比，其对于形成糠醛-水共沸混合物和有效分离糠醛是重要的。

[0073] 优选地，该糠醛-水共沸蒸馏是减压进行的以提高糠醛的质量分数。更优选地，该蒸馏是在小于 500mbar，最优选 100-300mbar 的减压进行的，因为随着压力降低，该共沸混合物中糠醛的质量分数升高，该共沸混合物的沸点降低。

[0074] 最有利的是在除去甲酸之前并在该液液萃取步骤之后进行该糠醛共沸蒸馏，因为

该糠醛回收需要用于从该有机相中完全除去糠醛的适当量的水,且另一方面,通过将存在的水的量降低到最小值促进回收甲酸。

[0075] 然后将该残余的塔底产物,糠醛-水共沸蒸馏塔(图1的B)的贫糠醛有机相引向另一蒸馏塔(图1中的C),在其中将甲酸从萃取剂和乙酰丙酸的混合物中原样或部分作为甲酸-水共沸混合物分离出来。

[0076] 在本发明的步骤iii中,通过蒸馏分离甲酸。该甲酸蒸馏可以在常规蒸馏塔中进行。该进料优选包含1:1,优选1:6或更小的水与甲酸之比。在该蒸馏塔的塔顶馏出物中将浓甲酸作为蒸气(图1中的流8)得到,将该蒸气冷凝以得到液体甲酸。将甲酸作为基本纯的产品和作为具有至少50wt%(优选至少85wt%,更优选至少90wt%,最优选至少95wt%)的浓度的浓酸从可以由该蒸馏塔的塔底除去的另外包含乙酰丙酸和萃取剂的混合物的有机进料相中回收。所得到的甲酸的浓度基本上取决于在从其中待分离出甲酸的有机进料相中的水含量。此外,所得到的浓度取决于选择的操作参数,例如温度或压力(其优选低于大气压,例如1bar,更优选为50-500mbar,最优选70-200mbar)、该分离工艺的能量输入和回流比(其优选为10:1或更小,更优选5:1或更小,最优选1:1或更小)。

[0077] 由此得到的浓甲酸可以包含痕量的杂质。典型地,一些水保留在该酸中,优选少于15%,更优选少于5wt%。根据操作参数,一些糠醛可以保留在该浓甲酸中,优选少于200ppm,更优选少于100ppm。该生物质工艺的原料可以包含一些挥发性的木材降解化合物,其可以在最终甲酸产物中产生少量杂质。

[0078] 该糠醛-水共沸混合物的分离可能需要一些助剂来破坏该共沸混合物。

[0079] 将包含乙酰丙酸和萃取剂和任选的乙酸(如果其在进料混合物中存在)的甲酸蒸馏塔塔底产物(图1中的流4)通向另一蒸馏塔(图1中的D)。

[0080] 在步骤iv中,优选通过蒸馏从该有机相中分离出乙酰丙酸。根据乙酰丙酸和选定的萃取剂之间的沸点差,将乙酰丙酸从剩余的萃取剂和仍溶解在其中的任意杂质中作为塔顶蒸气(图2中的流5)分离出来,将蒸气冷凝以得到液体乙酰丙酸或液体塔底产物。如果存在,乙酸将保留在有机相中直至乙酰丙酸从该萃取试剂中分离出来为止。然后,乙酸可以与乙酰丙酸一起分离出来并进一步通过另一蒸馏步骤与乙酰丙酸分离。

[0081] 在依照图1的实施方式中,与该萃取剂相比具有较低沸点并因此更易挥发的乙酰丙酸作为塔顶产物得到。该萃取剂保留在塔底产物中并循环回到步骤i的液液萃取中。如果在该进料混合物中存在乙酸,那么其将和乙酰丙酸一起作为塔顶产物共同蒸馏出来。然后,可以将乙酸与乙酰丙酸一起分离出来并进一步通过另一蒸馏步骤与乙酰丙酸分离。因为优选将该萃取试剂作为纯产物循环回到该液液萃取步骤i中,因此这种情况是优选的。

[0082] 在依照图2的实施方式中,将具有比乙酰丙酸更低沸点和更高挥发性的萃取试剂作为塔顶产物蒸馏出来。将该塔顶产物循环回到液液萃取工艺中。将乙酰丙酸作为塔底产物回收。如果存在乙酸,可以将其与该萃取剂分离并可以循环回到萃取步骤i中。

[0083] 可替代地,在步骤iv中,优选通过用碱中和将乙酰丙酸从该有机相中分离出来。该碱包含碱性金属阳离子或铵离子,优选所述阳离子来自元素周期表的IA或IIA族,更优选所述阳离子是Na、K、Ca、Mg或铵,其化合物在高温具有高溶解度并在结晶和/或分离过程中表现出良好的性能。分别由于低成本和有利的残余物(例如石膏),尤其特别优选铵和钾阳离子。该碱与乙酰丙酸反应生成乙酰丙酸盐。优选地,该工艺是连续工艺。

[0084] 根据碱、浓度和 / 或反应物的选择, 所生成的乙酰丙酸盐要么作为溶解组分保留在溶液中要么其沉淀为固体。该中和反应发生在反应容器中, 优选在混合釜或具有静态混合器的管状反应器 (图 3 中的 D) 或其它中。将碱的水溶液单独供给该反应容器 (图 3 中的流 13) 中。如果乙酰丙酸盐保持溶解, 那么优选将来自该反应容器的所得到的中性混合物 (图 3 中的流 5) 引向倾析容器或相分离罐 (图 3 中的 E), 在其中发生相分离。乙酰丙酸盐保持在水相中并将其引出该工艺并作为产物得到 (图 3 中的流 6)。将包含不超过 10wt% (优选不超过 5%, 更优选 1-5%) 水的萃取剂 (图 3 中的流 7) 引回到该萃取容器 (图 3 中的 A) 中。在该流中仅存在微量, 优选少于 1wt% 的乙酰丙酸盐。

[0085] 如果该乙酰丙酸盐沉淀到固相中, 将来自该中和反应器 (图 4 中的 D) 的中性混合物 (图 4 中的流 5) 引入过滤设备或离心机 (图 4 中的 G) 中。在该过滤设备中, 将乙酰丙酸盐分离并作为产物收集 (图 4 中的流 6)。将滤出液 (图 4 中的流 7) 引到倾析容器 (图 4 中的 E) 中, 在其中发生相分离。将包含不超过 10wt% (优选不超过 5%, 更优选 1-5%) 水的萃取剂 (图 4 中的流 14) 引回到该萃取容器 (图 4 中的 A) 中。在该流 (图 4 中的流 14) 中仅存在微量的乙酰丙酸盐。将富含水的水相 (图 4 中的流 15) 引出用于其它应用。

[0086] 如果所得到的产物的纯度不够, 那么可以应用辅助纯化工艺。这些工艺包括蒸馏、汽提、吸附、蒸发、结晶和过滤的常规方法。尤其对于甲酸的纯化, 吸附到适合的聚合吸附树脂 (例如芳香族聚合物树脂, 例如 XAD4 和脂肪族聚合物树脂, 例如来自公司 Rohm&Haas 的 XAD7HP 和 XAD16) 上有效用于除去痕量杂质 (例如糠醛)。

[0087] 可以有与此处描述的不同其它实施该概念的预处理系统的方法或设置, 其对于本领域技术人员是显而易见的本发明的改进方式, 因此也包括在本发明中。

[0088] 在本发明的优选实施方式中, 将糠醛-水共沸混合物通过在步骤 ii 中的蒸馏从包含甲酸、糠醛和乙酰丙酸的有机相中分离出来。将该馏出物通入分离罐, 在其中发生相分离。轻的上层相包含 10wt% 或更少的糠醛, 其余基本上为水。将该相循环到糠醛回收蒸馏塔 B 的进料流中。从重下层相中, 将 95% 或更多的具有超过 90wt% 的纯度的经萃取的糠醛回收用于进一步应用。该工艺描述于图 1 中。其是能量有效的并因此是用于以足够低的压力 (优选 500mbar 或更低) 回收糠醛的优选处理方法。在蒸馏塔 B 中的糠醛回收产率是高的, 优选没有残余的糠醛与甲酸一起经过随后的步骤 iii。在每个蒸馏塔中, 最佳塔设计和适合的操作条件 (温度、压力、进料速率、回流比、锅炉效率) 的选择都是非常重要的。

[0089] 在其它实施方式中, 将液液萃取步骤和蒸馏步骤整合以在第一蒸馏步骤 (即糠醛蒸馏) 中进行萃取蒸馏, 其中可以依照 US 4 692 219 中所述的使用一些之前提及的萃取剂或其混合物, US 4 692 219 公开了羧酸混合物 (即乙酸和甲酸混合物) 的蒸馏。

[0090] 可替代地, 可以将反应工艺与步骤 ii-iv 相结合, 其中通过反应将糠醛转化为糠醛衍生物 (例如糠醇、甲基糠醇、甲基呋喃、糠酸、糠胺、呋喃) 及其另外的衍生物 (例如甲基四氢呋喃) 或进一步转化为乙酰丙酸促进将甲酸从包含糠醛的有机相中分离出来, 优选该反应是通过催化加氢进行的。可以在加氢同时或之后使用无机酸的水解或氧化反应以得到所需的反应产物。在催化加氢中, 催化作用可以由活化催化金属 (优选过渡金属或其混合物) 提供。催化剂金属可以是纯金属形式或由适合的载体材料支撑。该反应工艺可以在悬浮床或固定床类型的气液反应器中进行。优选地, 该固定床可以接近引入到蒸馏塔, 使得蒸馏和反应同时在相同设备中进行。

[0091] 从步骤 iii 得到的浓甲酸可以转化为酸的衍生物,例如盐或酯。进一步地,如果甲酸酯或盐(例如甲酸烷基酯、甲酸铵或碱金属甲酸盐,例如甲酸钾)是所需的最终产物,那么可以在该蒸馏步骤 iii 过程中在该蒸馏塔的内部或外部实现该盐或酯的生成,优选从该蒸馏塔的选定分离阶段取出侧流并在单独的接触装置中单独进一步转化为盐。酯化或中和反应可以通过将反应物(例如乙醇、氨气或碱性水溶液,例如碱金属溶液)与有机酸溶液在该蒸馏塔的一些上部单独阶段上或在单独的接触装置中接触而实现。因此,能够回收纯甲酸酯或盐。

[0092] 能够使用不同类型的蒸馏塔系统(例如不同顺序的塔和改进的塔内部构件,例如分隔壁塔)以提高蒸馏的能量效率。

[0093] 该工艺的经济性意味着从该酸溶液中蒸发掉少量的水以使其浓缩。

[0094] 实施例

[0095] 通过以下非限定性实施例将进一步描述本发明。

[0096] 实施例 1

[0097] 将来自生物质酸水解的包含糠醛、乙酰丙酸、甲酸和水的 99.12g 含水液体混合物在室温放入分离漏斗中。添加 67.14g 辛醇并将该混合物剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相,将两相除去到单独的容器中。水相的质量为 92.26g,辛醇相的质量为 73.63g。浓度分析示于表 1 中。

[0098] 表 1

[0099]

	糠醛, g/kg 溶剂	乙酰丙酸, g/kg 溶剂	甲酸, g/kg 溶剂	水, g/kg 溶剂
原始混合物	22.43	50.62	18.81	1000
水相	8.14	0.0	0.0	1000
辛醇相	21.64	68.26	25.40	58.12

[0100] 实施例 2

[0101] 将来自生物质酸水解的包含糠醛、乙酰丙酸、甲酸和水的 112.57g 含水液体混合物在室温放入分离漏斗中。添加 66.63g TOF(三-2-乙基己基磷酸酯)并将该混合物剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相,将两相除去到单独的容器中。水相的质量为 106.98g,TOF 相的质量为 71.23g。浓度分析示于表 2 中。

[0102] 表 2

[0103]

	糠醛, g/kg 溶剂	乙酰丙酸, g/kg 溶剂	甲酸, g/kg 溶剂	水, g/kg 溶剂
原始混合物	24.16	50.26	18.67	1000
水相	7.27	0.0	0.0	1000
TOF 相	26.10	77.69	28.86	18.17

[0104] 实施例 3

[0105] 将由 168.2g/kg 糠醛、504.3g/kg 乙酰丙酸、170.1g/kg 甲酸和 157.4g/kg 水组成的 1kg 混合物放入间歇蒸馏塔中。将该混合物在 500mbar 的压力沸腾，并从来自冷凝器的流中收集在 77℃ 的冷凝器温度的第一馏分并分析。该馏分由两个可分离的相构成，其中基于有机组分计算具有基本上 100wt% 的糠醛。

[0106] 继续蒸馏并收集在 84℃ 的冷凝器温度的第二馏分。该馏分的分析表明基于有机组分计算其 94.5wt% 是甲酸且 5.5wt% 是糠醛。

[0107] 实施例 4

[0108] 将由 31.9g/kg 糠醛、79.4g/kg 乙酰丙酸、29.4g/kg 甲酸、74.6g/kg 水和 784.7g/kg TOF 组成的 1073g 混合物放入间歇蒸馏塔中。将该混合物在 500mbar 的压力沸腾，收集在 77℃ 的冷凝器温度的第一馏分并分析。该馏分由两个可分离的相构成，其中基于有机组分计算具有基本上 100wt% 的糠醛。

[0109] 继续蒸馏并将将该混合物在 85mbar 的压力沸腾，收集在 55℃ 的冷凝器温度的第二馏分。基于有机组分计算，该馏分由 22wt% 的甲酸和 78wt% 的糠醛组成。

[0110] 在 30mbar 的压力和 30℃ 的冷凝器温度收集第三馏分。该馏分的有机化合物分析表明其 80wt% 是甲酸，10.5wt% 是糠醛，9.5wt% 是乙酰丙酸。

[0111] 实施例 5

[0112] 将由 70.8g/kg 糠醛、16.85g/kg 乙酰丙酸、64g/kg 甲酸、247.2g/kg 水和 449.4g/kg CYANEX 923 组成的 890g 混合物放入间歇蒸馏塔中。将该混合物在 500mbar 的压力沸腾，收集在 77℃ 的冷凝器温度的第一馏分并分析。该馏分由两个可分离的相构成，其中基于有机组分计算具有基本上 100wt% 的糠醛。

[0113] 继续蒸馏并将将该混合物在 100mbar 的压力沸腾，收集在 70℃ 的冷凝器温度的第二馏分。该馏分的分析表明其 39wt% 为甲酸，12wt% 为糠醛，剩余基本为水。

[0114] 在 70mbar 的压力和 30℃ 的冷凝器温度收集第三馏分。该馏分的分析表明其 86wt% 是甲酸，1wt% 是糠醛，13wt% 是水。

[0115] 在塔底馏分中，基于除 CYANEX 923 之外的所有其它组分计算，剩余的甲酸浓度为 6wt%，剩余的糠醛浓度为 2wt%，剩余的水浓度为 1wt%，剩余的乙酰丙酸为 91wt%。

[0116] 实施例 6

[0117] 将 15.02g 乙酰丙酸和 85.02g CYANEX 923 的液体混合物在具有 100.04g 碱溶液（最初由 44.13g NaOH 和 66.00g 水构成的溶液）的分离漏斗中剧烈摇晃 5min。形成固体盐。通过在该分离漏斗中添加 100.03g 水使该盐溶解。将最终的混合物摇晃 1min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相，将该两相除去到单独的容器中。将收集的相称重，

得到 92.18g 有机相和 206.48g 水相。剩余的物料保留在分离漏斗中。乙酰丙酸分析得到在水相中为 6w-%, 在有机相中 < 0.5w-%。

[0118] 实施例 7

[0119] 将 30.00g 乙酰丙酸和 70.01g CYANEX 923 的液体混合物在具有 100.04g 碱溶液（最初由 44.11g NaOH 和 66.00g 水构成的溶液）的分离漏斗中剧烈摇晃 5min。形成固体盐。通过在该分离漏斗中添加 120.02g 水使该盐溶解。将最终的混合物摇晃 1min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相，将该两相除去到单独的容器中。将收集的相称重，得到 72.53g 有机相和 246.35g 水相。剩余的物料保留在分离漏斗中。分析的乙酰丙酸含量在水相中为 11w-%, 在有机相中 < 0.5w-%。

[0120] 实施例 8

[0121] 将 15.01g 乙酰丙酸和 85.02g CYANEX 923 的液体混合物在具有 100.04g 碱溶液（最初由 44.08g KOH 和 66.01g 水构成的溶液）的分离漏斗中剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相，将该两相除去到单独的容器中。然后通过以 3000rpm 离心 20min 将最初的有机相分成两相。将最终的有机相 (79.87g) 以及最初的水相 (46.29g) 称重。分析的乙酰丙酸含量在最初的水相中为 8w-%, 在最终的有机相中 < 0.5w-%。

[0122] 实施例 9

[0123] 将 30.02g 乙酰丙酸和 70.00g CYANEX 923 的液体混合物在具有 100.01g 碱溶液（最初由 44.09g KOH 和 66.00g 水构成的溶液）的分离漏斗中剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相，将该两相除去到单独的容器中。然后通过以 3000rpm 离心 20min 将最初的有机相分成两相。将最终的有机相 (64.26g) 以及最初的水相 (108.48g) 称重。分析的乙酰丙酸含量在最初的水相中为 17w-%, 在最终的有机相中 < 0.5w-%。

[0124] 实施例 10

[0125] 将 100.1g 来自蒸馏实验且包含 CYANEX 923 (63w-%)、乙酰丙酸 (29w-%)、甲酸 (1.9w-%)、糠醛 (0.7w-%) 和水 (0.35w-%) 的液体混合物在室温放入具有 100.04g 碱溶液（最初由 40.04g KOH 和 160.00g 水构成的溶液）和 100.05g 水的分离漏斗中。将该混合物剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相和水相，将第一水相 (220.46g) 除去到单独的容器中。有机相保留在分离漏斗中并添加 150.23g 水，并将该混合物剧烈摇晃 5min。在静置 5min 之后发生分离成有机相 (83.54g) 和第二水相 (145.10g)。将两相除去到单独的容器中并称重。相分析给出表 1 中。

[0126] 表 1

[0127]

	乙酰丙酸, w-%	甲酸, w-%	糠醛, w-%	Cyanex 923, mg/l
水相 1	8.8	0.2	<0.1	40
水相 2	<0.1	<0.1	<0.1	110
有机相	<0.1	<0.1	2.0	

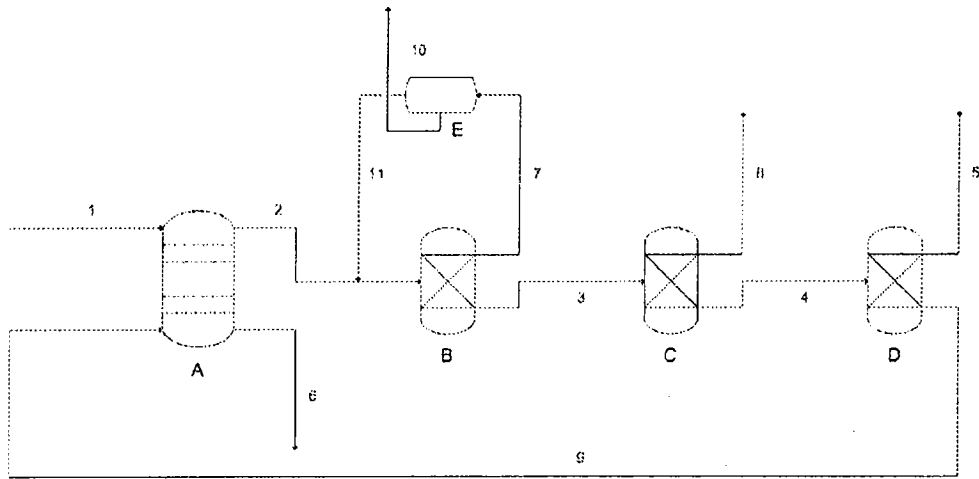


图 1

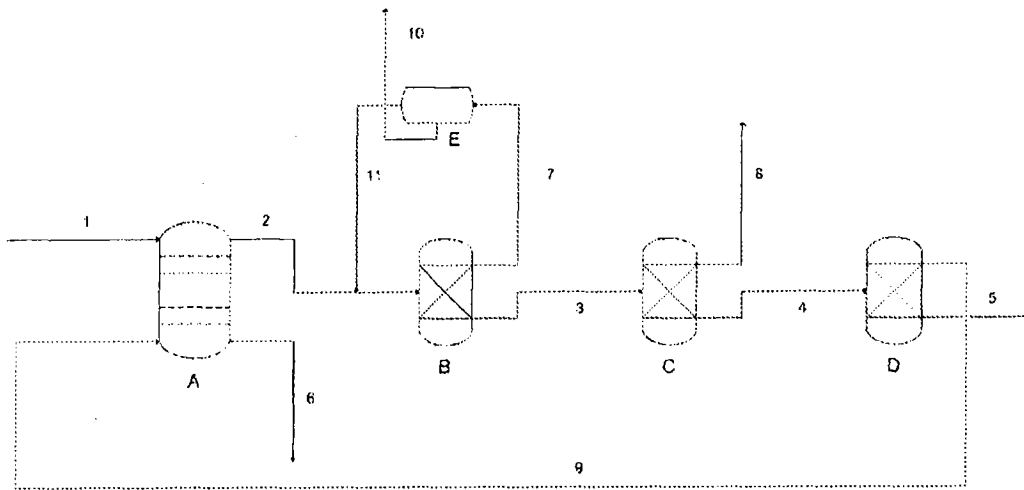


图 2

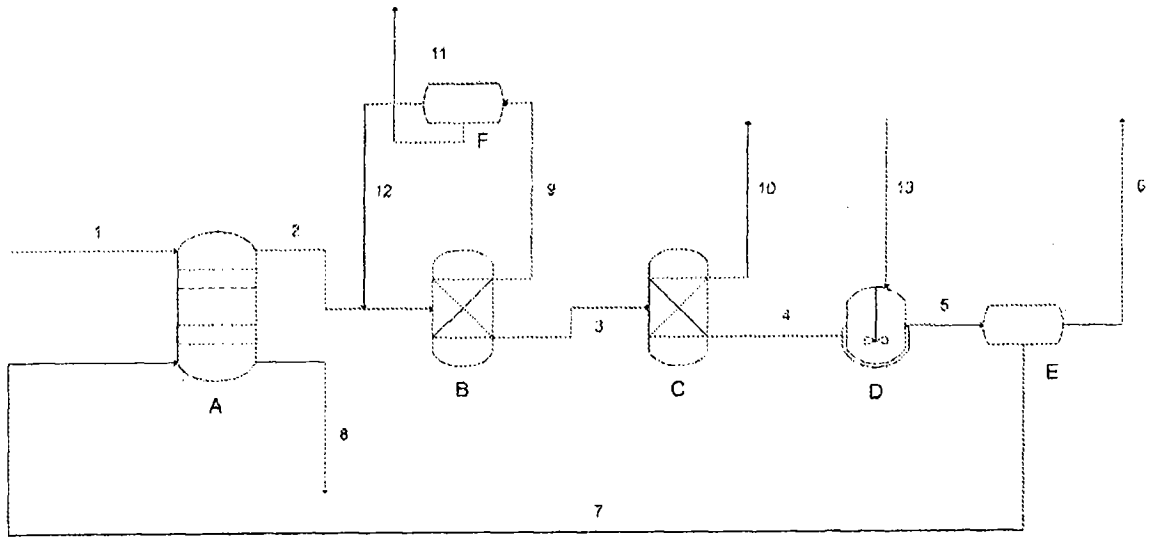


图 3

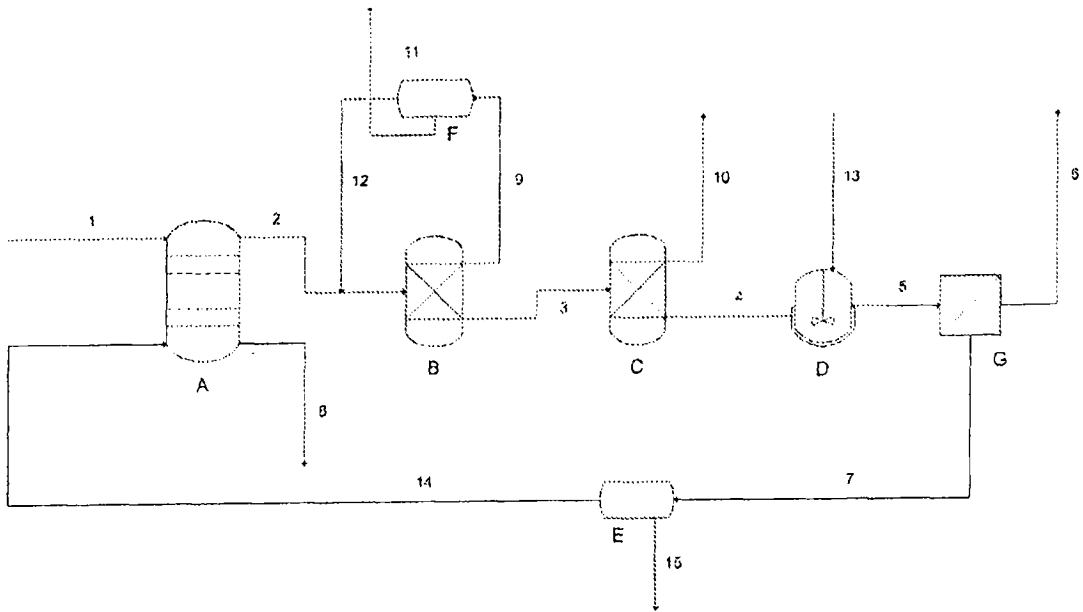


图 4