(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105367412 A
(43)申请公布日 2016.03.02

(21)申请号 201510921799.2

(22)申请日 2015.12.14

(71)申请人 淮北中润生物能源技术开发有限公司
地址 235047 安徽省淮北市经济开发区龙湖工业园云龙路29号
申请人 哈尔滨工业大学（威海）

(72)发明人 魏琦峰 任秀莲 苏春高 陈泳兴 郭敬敬 章春青

(51)Int.Cl.
C07C 59/08(2006.01)
C07C 59/06(2006.01)
C07C 51/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法

(57)摘要

本发明提供了一种溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法，解决了无法选择性地对乙醇酸和乳酸进行分离的问题。该方法采用膦类萃取剂或是醇类萃取剂对水热液化液中羟基羧酸进行多级逆流萃取，然后经过逆流水洗工艺对负载有机相进行洗涤，再用双蒸水或去离子水对洗涤后的负载有机相进行逆流反萃取。本发明采取逆流萃取方式提高了萃取率，最优工艺可使乙醇酸和乳酸萃取率达到90%以上，用双蒸水反萃取得到乙醇酸和乳酸收率高达95%以上；工艺简单、环境友好，萃取剂消耗量少、使用量稳定，安全无毒；萃取工艺资源得到综合利用。

CN 105367412 A

1. 一种溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法，其特征在于，采用膦类或醇类溶剂作为萃取剂对水热液化液中的乙醇酸和乳酸进行逆流萃取，得到的负载有机相进行逆流水洗工艺，水洗后的有机相再用双蒸水或去离子水进行逆流反萃取，得到含有乙醇酸和乳酸的反萃液。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的反萃液用醇类萃取剂进行逆流萃取，得到的负载有机相进行逆流水洗工艺，水洗后的有机相再用双蒸水或去离子水进行逆流反萃取，分离乙醇酸和乳酸。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述膦类萃取剂分子式为 $(C_nH_{2n+1})_3PO$，n 介于 4 ～ 10 之间；醇类萃取剂分子式为 $C_nH_{2n+2}O$，n 介于 6 ～ 16 之间。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的逆流萃取的级数 11 ～ 15 级，逆流水洗的级数 2 ～ 3 级，逆流反萃取的级数 7 ～ 9 级。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于：所述的逆流萃取的级数优选 13 级，逆流水洗的级数优选 3 级，逆流反萃取级的数优选 8 级。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的逆流萃取温度 25 ～ 65 ℃，搅拌速度 300 ～ 800rpm，反应时间 5 ～ 15 min，相比 1:1 ～ 5:1。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的逆流水洗的温度 25 ～ 55 ℃，搅拌速度 200 ～ 800 rpm，反应时间 5 ～ 25 min，相比 5:1 ～ 30:1。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的逆流水洗出口的混合酸溶液直接进入水热液化液中，再进行萃取。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的逆流反萃取的温度 65 ～ 85 ℃，搅拌速度 200 ～ 800 rpm，反应时间 5 ～ 15min，相比 1:1 ～ 5:1。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所述的经逆流反萃取后的有机相可直接返回进入水热液化液中，再进行萃取。

溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水热液化液中乙醇酸、乳酸的分离提取领域，具体地说是一种利用膦类萃取剂或醇类萃取剂分离提取水热液化液中乳酸、乙醇酸的方法。

背景技术

[0002] 乙醇酸又称羟基乙酸，是最简单的 α－羟基酸，主要生产方法为氯乙酸法、氰化水解法、发酵法等。氯乙酸法适合大规模生产，但氯乙酸毒性大、腐蚀性强、得到的产品纯度低、不利于环保。氰化水解法是生产高纯度乙醇酸的方法，由于其原料为剧毒物质，因此对产品纯化要求较高。乳酸又称 2-羟基丙酸，主要生产方法为合成法和发酵法。合成法得到的乳酸纯度高，但分离成本高，对设备防腐要求高。发酵法成本相对较低，但存在工艺繁琐、发酵浓度低、乳酸分离困难、废液污染严重、产品纯度和回收率低等问题。针对以上不足采用溶剂萃取法解决乙醇酸、乳酸分离难的问题。溶剂萃取法利用一种溶剂选择性络合溶液中羟基羧酸，从而达到分离的目的，该法工艺操作简单，无“三废”生成，萃取剂可再生使用，经过逆流萃取，萃取率高达 90% 以上。

[0003] CN102659563A 公开了“从重相乳酸中提取乳酸的有机萃取相”，该方法采用酰胺类萃取剂，通过醇类相调节剂，将重相乳酸中的 99% 以上的乳酸提取到有机相中。该方法的酰胺类萃取剂在重相中的溶解损失不容忽视。

[0004] CN104053641A 公开了“乳酸萃取”，该发明阐述了一种从含水混合物中萃取乳酸的方法，利用包含选自 C5+ 酮类、二乙醚和甲基叔丁基醚中的有机溶剂从氯化镁的含水混合物中萃取乳酸，再将有机相中的乳酸反萃到水溶液中。该方法萃取高(可高达 99％)，且可连续生产，废物材料相对较少。但是该方法要求发酵液的 pH 低于或等于 2，在这一 pH 下发酵液中微生物的新陈代谢受损，从而抑制了乳酸的发酵，且对设备腐蚀快，不利于生产。同时，二乙醚和甲基叔丁基醚的挥发性强，不可避免地产生环保问题。

[0005] CN103965037A 公开了“一种萃取与发酵偶联分离发酵液中乳酸的方法”，该方法利用有机溶剂萃取含糖、无机盐的乳酸发酵液，将萃取体系中的有机相减压蒸馏得到乳酸浓缩液、含糖水相稀释后接入菌体进行乳酸的发酵。该方法操作简单，分离能耗低，实现了发酵与分离的耦合，减少了废水的排放。但是水相中残余的少量有机物对细胞有毒性，阻碍了乳酸的进一步发酵，且其萃取率相对较低(约 75%)，发酵液中的多种糖类和无机盐对乳酸的分离效果影响相对复杂。

[0006] 李芮丽 [1] 等研究了“乙醇酸稀溶液的络合萃取”，采用三辛胺（ TOA ）作萃取剂，煤油作稀释剂，得到了三辛胺含量对分配系数的影响、三辛胺与乙醇酸的络合形式等结果。张耀宏 [2] 等研究了“乙醇酸与乙醛酸的萃取分离”，采用三烷基氧磷 (TRPO) 为萃取剂、甲基异丁基酮 (MIBK) 为稀释剂，研究了单、双溶质有机酸的萃取分离特性，测定了 TRPO、有机酸的浓度等因素对单、双溶质有机酸萃取平衡的影响，在适当假定的基础上，建立了描述 TRPO 萃取乙醇酸、乙醛酸单、双溶质特性的数学模型。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是从水热液化液中分离提取乙醇酸和乳酸。由于水热液化液中存在大量的杂酸，常用的胺类萃取剂无法选择性地对乙醇酸和乳酸进行萃取分离；且乙醇酸和乳酸性质较为接近，分离难度较大。

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的不足提供一种溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法，采用膦类萃取剂或醇类萃取剂，分离水热液化液中羟基羧酸，所用的萃取剂安全可靠且耗量少、生产成本低、工艺环境友好。

[0009] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案是：一种溶剂萃取法分离提取水热液化液中乙醇酸、乳酸的方法，其特征在于，采用膦类或醇类溶剂作为萃取剂对水热液化液中的乙醇酸和乳酸进行逆流萃取，得到的负载有机相进行逆流水洗工艺，水洗后的有机相再用双蒸水或去离子水进行逆流反萃取，得到含有乙醇酸和乳酸的反萃液。

[0010] 所述的反萃液用醇类萃取剂进行逆流萃取，得到的负载有机相进行逆流水洗工艺，水洗后的有机相再用双蒸水或去离子水进行逆流反萃取，分离乙醇酸和乳酸，得到的萃取液含有乳酸、萃余液含有乙醇酸。

[0011] 所述膦类萃取剂分子式为 $(C_nH_{2n+1})_3PO$，n 介于 4 ～ 10 之间；醇类萃取剂分子式为 $C_nH_{2n+2}O$，n 介于 6 ～ 16 之间。

[0012] 所述的逆流萃取级数 11 ～ 15 级，逆流水洗级数 2 ～ 3 级，逆流反萃取级数 7 ～ 9 级。

[0013] 所述的逆流萃取级数优选 13 级，逆流水洗级数优选 3 级，逆流反萃取级数优选 8 级。

[0014] 所述的逆流萃取的温度 25 ～ 65 ℃，搅拌速度 300 ～ 800rpm，反应时间 5 ～ 15 min，相比 1:1 ～ 5:1。

[0015] 所述的逆流水洗的温度 25 ～ 55 ℃，搅拌速度 200 ～ 800 rpm，反应时间 5 ～ 25 min，相比 5:1 ～ 30:1。

[0016] 所述的逆流水洗出口的混合酸溶液直接进入水热液化液中，再进行萃取，可以达到资源综合利用。

[0017] 所述的逆流反萃取的温度 65 ～ 85 ℃，搅拌速度 200 ～ 800 rpm，反应时间 5 ～ 15min，相比 1:1 ～ 5:1。

[0018] 所述的经逆流反萃取后的有机相可直接返回进入水热液化液中，再进行萃取，使萃取剂循环利用，节约成本，且工艺中不会产生“三废”。

[0019] 本发明采用上述技术方案，避免了在萃取过程中叔胺类萃取剂的挥发性大、低毒性以及选择性差的问题，并且，本发明中采取逆流萃取方式提高了萃取率，最优工艺可使乙醇酸和乳酸萃取率达到90%以上，用双蒸水反萃取得到乙醇酸和乳酸收率高达95%以上；与错流萃取方式比较，减少了萃取剂的用量，生产成本低；经过水洗工艺使得负载有机相中的杂酸、色素、蛋白质等杂质降低，极大地降低了乙醇酸和乳酸反萃液中杂质含量，提高了乙醇酸和乳酸反萃液的质量；工艺简单、环境友好，萃取剂消耗量少、使用量稳定，安全无毒，为分离酸性水热液化液中乙醇酸和乳酸提供了一种可靠的技术解决方案。

具体实施方式

[0020] 以下实施例用来说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0021] 实施例 1

取乙醇酸浓度为 90.07 g/L，乳酸浓度为 169.12 g/L 的水热液化液 10 mL，与 30mL 三辛基氧膦（分子式 $C_{24}H_{51}PO$）混合搅拌 5 min，温度 25℃，经过 13 级逆流萃取，萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 7.3 g/L 和 5.1 g/L，萃取率分别达到 91.89 % 和 96.98 %。得到的负载有机相经过 3 级逆流水洗工艺，水洗温度 25℃，相比 20:1，洗涤搅拌 5min，搅拌速度 500 rpm，出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取，且负载有机相夹带的色素、糖类、蛋白质等杂质被洗涤下来，然后用双蒸水对水洗工艺后的负载有机相反萃取，相比 5:1，温度 75℃，反应 5 min，经 8 级逆流反萃取后，乙醇酸和乳酸的收率分别达到 97.84 % 和 99.12 %。反萃后的有机相可直接返回水热液化液进行再萃取。

[0022] 实施例 2

取乙醇酸浓度为 90.07 g/L，乳酸浓度为 169.12 g/L 的水热液化液 10 mL，与 30 mL 三辛基氧膦混合搅拌 10 min，温度 45 ℃，经过 13 级逆流萃取，萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 13.73 g/L 和 22.81 g/L，萃取率分别达到 84.76 % 和 86.51 %。得到的负载有机相经过 3 级逆流水洗工艺，水洗温度 35 ℃，相比 20:1，洗涤搅拌 15 min，搅拌速度 700 rpm，出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取，且负载有机相夹带的杂质被洗涤下来，然后用双蒸水对水洗工艺后的负载有机相反萃取，相比 3:1，温度 65 ℃，反应 5 min，经 9 级逆流反萃取后乙醇酸和乳酸的收率达到 95.84 % 和 98.73 %。反萃后的有机相可直接返回进入水热液化液进行萃取。

[0023] 实施例 3

取乙醇酸浓度为 90.07 g/L，乳酸浓度为 169.12 g/L 的水热液化液 10 mL，与 20 mL 三己基氧膦（分子式 $C_{18}H_{39}PO$）混合搅拌 5 min，温度 25 ℃，经过 11 级逆流萃取，萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 36.72 g/L 和 58.39 g/L，萃取率分别达到 59.23 % 和 65.47%。得到的负载有机相经过 2 级逆流水洗工艺，水洗温度 45 ℃，相比 30:1，洗涤搅拌 5 min，搅拌速度 600 rpm，出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取，且负载有机相夹带的杂质被洗涤下来，然后用双蒸水对负载有机相反萃取，相比 5:1，温度 75 ℃，反应 5 min，经 7 级逆流反萃取后乙醇酸和乳酸的收率达到 96.73 % 和 98.85 %。反萃后的有机相可直接返回进入水热液化液进行萃取。

[0024] 实施例 4

取乙醇酸浓度为 90.07 g/L，乳酸浓度为 169.12 g/L 的水热液化液 10 mL，与 30 mL 三己基氧膦混合搅拌 10 min，温度 25 ℃，经过 15 级逆流萃取，萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 2.08 g/L 和 0.96 g/L，萃取率分别达到 97.69 % 和 99.43%。得到的负载有机相经过 3 级逆流水洗工艺，水洗温度 55 ℃，相比 30:1，洗涤搅拌 5 min，搅拌速度 500 rpm，出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取，且负载有机相夹带的杂质被洗涤下来，然后用去离子水对负载有机相反萃取，相比 3:1，温度 75 ℃，反应 10 min，经 7 级逆流反萃取后乙醇酸和乳酸的收率达到 97.05 % 和 99.36 %。反萃后的有机相可直接返回进入水热液化液进行萃取。

[0025] 实施例 5

取乙醇酸浓度为 83.53 g/L，乳酸浓度为 127.37 g/L 的反萃液 10mL，与 30mL 异十二醇

(分子式 $C_{12}H_{26}O$)混合搅拌 5 min,温度 25℃,经过 13 级逆流萃取,萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 82.7 g/L 和 9.62 g/L,萃取率分别达到 0.99 %和 92.45 %。得到的负载有机相经过 2 级逆流水洗工艺,水洗温度 25℃,相比 20:1,洗涤搅拌 5 min,搅拌速度 500 rpm,出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取,负载有机相夹带的杂质被洗涤下来,然后用双蒸水对负载有机相反萃取,相比 5:1,温度 75 ℃,反应 5 min,经 9 级逆流反萃取后,乳酸的收率达到 99.62 %。反萃后的有机相可直接返回进入水热液化液进行萃取。

[0026] 实施例 6

取乙醇酸浓度为 83.53 g/L,乳酸浓度为 127.37 g/L 的反萃液 10mL,与 30mL 异十六醇(分子式 $C_{16}H_{34}O$)混合搅拌 5 min,温度 25℃,经过 12 级逆流萃取,萃余液中乙醇酸和乳酸浓度分别为 83.07 g/L 和 11.75 g/L,萃取率分别达到 0.55 %和 90.78 %。得到的负载有机相经过 3 级逆流水洗工艺,水洗温度 25℃,相比 20:1,洗涤搅拌 5 min,搅拌速度 500 rpm,出口水洗液进入水热液化液中重新被萃取,负载有机相夹带的杂质被洗涤下来,然后用去离子水对负载有机相反萃取,相比 5:1,温度 75 ℃,反应 5 min,经 8 级逆流反萃取后,乳酸的收率达到 97.62 %,反萃后的有机相可直接返回进入水热液化液进行萃取。

[0027] 虽然上文已经进行一般性说明和具体实施方案对本发明进行了详尽的描述,但在本发明的基础上,对可以对其作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。