

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022600号  
(P6022600)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl. F I  
**C 0 7 C 51/48 (2006.01)** C O 7 C 51/48  
**C 0 7 C 59/08 (2006.01)** C O 7 C 59/08  
**C 1 2 P 7/56 (2006.01)** C 1 2 P 7/56

請求項の数 17 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-548079 (P2014-548079)	(73) 特許権者	504421730
(86) (22) 出願日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		ピュラック バイオケム ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2015-504044 (P2015-504044A)		オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリン
(43) 公表日	平成27年2月5日 (2015.2.5)		ンケム, アルケルセディーク 4 6
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/076696	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開番号	W02013/093028		弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)	(74) 代理人	100118599
審査請求日	平成26年10月29日 (2014.10.29)		弁理士 村上 博司
(31) 優先権主張番号	11195691.8	(72) 発明者	デ ハーン, アンドレ, バニエール
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011.12.23)		オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ケム, アルケルセディーク 4 6
(31) 優先権主張番号	61/579, 730	(72) 発明者	ヴァン クリーケン, ジャン
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011.12.23)		オランダ国, 4 2 0 6 エーシー ゴリン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ケム, アルケルセディーク 4 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸の抽出

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性混合物から乳酸を回収する方法において、下記工程：

乳酸および、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて少なくとも 5 重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む水性混合物を用意すること、

上記水性混合物から、C 5 + ケトン、ジエチルエーテルおよびメチル - t - ブチルエーテルから成る群から選択される有機溶媒を少なくとも 9 0 重量%含む第一有機液体中へと乳酸を抽出し、それによって、有機乳酸溶液および、塩化マグネシウムを含む水性廃液を得ること、そして

上記有機乳酸溶液から水性液体中へと乳酸を抽出し、それによって水性乳酸溶液および第二有機液体を得ることを含む、前記方法。

【請求項 2】

前記水性混合物が、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて、少なくとも 1 5 重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機溶媒が C 5 ~ C 8 ケトンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機溶媒がメチルイソブチルケトンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

第一抽出工程が、少なくとも30  の温度で行われる、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

第二抽出工程が、第一抽出が行われる温度よりも低い温度で行われる、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

第二抽出工程が、第一抽出が行われる温度よりも10～50  低い温度で行われる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

第二抽出工程が、第一抽出（順抽出）が行われる温度の10  以内で行われる、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項9】

前記有機液体が抽出剤を含まない、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記有機液体がアミン抽出剤を含まない、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記有機液体が、アミン、エーテルおよびアルコールを実質的に含まない、ここで、実質的に含まないとは、これらの化合物が、存在したとしても、上記有機液体の重量に基づいて計算して、各々2重量%未満の量で存在することを意味する、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項12】

前記水性混合物が2以下のpHを有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

下記工程：

塩化マグネシウムを含む水性廃液を少なくとも300  の温度で熱分解工程に付し、それによって塩化マグネシウム塩を酸化マグネシウムとHClに分解すること、および上記熱分解工程で形成されたHClを水に溶解し、それによってHCl溶液を得ることをさらに含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

下記工程：

塩化マグネシウムを含む水性廃液を少なくとも300  の温度で熱分解工程に付し、それによって塩化マグネシウム塩を酸化マグネシウムとHClに分解すること、上記熱分解工程で形成されたHClを水に溶解し、それによってHCl溶液を得ること、および

30

上記酸化マグネシウムを中和剤またはその前駆体として発酵プロセスにおいて再利用すること  
をさらに含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

乳酸を形成するための発酵工程をさらに含む、ここで、該発酵プロセスが、炭素源を発酵プロセス中で微生物によって発酵して乳酸を形成する工程、そして該乳酸の少なくとも一部をマグネシウム塩基の添加によって中和し、それによって対応する乳酸塩を得る工程を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項16】

前記乳酸塩をHClによって酸性化することにより水性混合物を調製し、それによって水性混合物を得る工程をさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

こうして得られた水性混合物を抽出の前に濃縮して、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて少なくとも5重量%の溶解塩濃度にする工程をさらに含む、請求項16に記載方法。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、抽出を使用して乳酸を製造する方法に向けられる。

## 【背景技術】

## 【0002】

塩などの不純物を含む水性混合物から乳酸を単離することは困難であり得る。乳酸は、炭素源、例えば炭水化物またはグリセロールの微生物による発酵によって製造され得る。そのような発酵法では、炭水化物源が典型的には、微生物によって発酵されて乳酸を形成する。炭水化物源が発酵される際の液体は、発酵ブロスまたは発酵培地と呼ばれる。発酵中の乳酸の形成は、発酵ブロスのpHの低下を生じるであろう。そのようなpHの低下は、微生物の代謝プロセスを損ない得るので、pHを中和するために、中和剤、すなわち塩基を発酵培地に添加することが通常のプラクティスである。その結果、発酵培地で製造される乳酸は典型的には、乳酸塩の形態で存在する。酸性環境に対してある程度耐性である微生物が存在し、その結果、発酵が低いpH（例えば3のpH）で行われ得るが、このようなプロセスですら、乳酸の少なくとも一部が乳酸塩として得られる。

10

## 【0003】

発酵後に発酵ブロスから乳酸を回収するために、下流の処理が必要である。そのような処理では、発酵ブロス中の乳酸塩が乳酸に転化される必要がある。また、乳酸（またはまだ転化されていないならば乳酸塩）は、発酵ブロスから単離される必要がある。発酵ブロスは、多くの化合物、例えばかなりの量のバイオマス（例えば微生物）および塩（中和剤に由来する）を含むので、乳酸の回収および単離はかなり複雑であり得、典型的には多数の処理工程を必要とし、そして廃棄物質、特に塩廃棄物をもたらす得る。

20

## 【0004】

国際公開第95/03268号パンフレットは、有機酸を発酵ブロスから回収する方法を記載している。上記方法は、ブロスを浄化してその中の不純物の少なくとも実質的な部分を除去して浄化された供給物を製造すること、上記浄化された供給物のpHを約1.0～約4.5に低下させるのに有効な量の鉱酸を添加することにより上記供給物を酸性化して、 $MHSO_4$ 、 $M_2SO_4$ 、 $M_3PO_4$ 、 $M_2HPO_4$ 、 $MH_2PO_4$  および  $MNO_3$ （MはNa、 $NH_4$  およびKから成る群から選択される）から成る群から選択される少なくとも1の電解質に関して実質的に飽和された酸性化供給物を製造すること、(a)水、(b)供給物のpHを約1.0～約4.5に維持するために有効な量の鉱酸、および(c)水と限られた混和性を有する含酸素溶媒を含む抽出混合物で上記酸性化供給物を抽出することによって行われる。上記抽出は、溶媒抽出物および第一ラフィネートを生じる。溶媒抽出物は、水性液体による逆抽出に付され、それによって、有機酸に富む水性抽出物および有機酸に乏しい溶媒ラフィネートを生じる。

30

## 【0005】

国際公開第00/17378号パンフレットは、発酵、 $Ca(OH)_2$  または  $Mg(OH)_2$  によるpH調整、HClの添加、およびアミン、アルコールおよびエーテル、好ましくはイソamilアルコール、ジイソプロピルエーテルおよびアラミン(Amine) 336から選択される溶媒による抽出により乳酸を製造することを記載している。乳酸を含む溶媒は次いで、水と接触されて乳酸溶液を生じ、これはさらに処理される。

40

## 【0006】

中国特許出願公開第101979368号明細書は、塩を含む溶液からの酸の抽出を記載している。上記塩は、塩化ナトリウムであり得る。抽出剤は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチルエーテル、酢酸メチルまたは酢酸エチルである。

## 【0007】

特開平8-337552号公報は、硫酸またはHClを使用して酸塩を酸へ転化することを記載している。上記酸は、例えば乳酸であり得る。抽出は、含酸素飽和ヘテロ環式化合物、例えばテトラヒドロフラン、によって行われる。

50

## 【0008】

上記文献に記載された方法に伴う種々の問題がある。抽出およびその後の逆抽出の順序の場合の特定の問題は、希釈液体の形成である。一般に、ある化合物が有機液体を使用して水から抽出され、次いで水を使用して有機液体から抽出されるとき、生成した水性液体中の上記化合物の濃度が、出発水性液体中よりも低い。これはもちろん不利である。なぜならば、希釈液体が生じ、これは更なる濃縮を必要とするからである。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

したがって、希釈酸溶液の形成を伴うことなく、また塩結晶の形成を伴うことなく、塩溶液からの乳酸の単離を可能にする、乳酸のための抽出/逆抽出法の要求が当技術分野においてある。本発明は、そのような方法を提供する。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、水性混合物から乳酸を回収する方法に向けられる。上記方法は、下記工程：

乳酸および、水性混合物中の水および溶解した物質の合計重量に基づいて少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む水性混合物を用意すること、

上記水性混合物から、C5+ケトン、ジエチルエーテルおよびメチル-t-ブチルエーテルから成る群から選択される有機溶媒を少なくとも90重量%含む第一有機液体中へと乳酸を抽出し、それによって、有機乳酸溶液および、塩化マグネシウムを含む水性廃液を得ること、そして

20

上記有機乳酸溶液から水性液体中へと乳酸を抽出し、それによって水性乳酸溶液および第二有機液体を得ること

を含む。

## 【0011】

本発明に従う方法は、特定の酸、すなわち乳酸、を特定の塩、すなわち塩化マグネシウムと組み合わせ、特定の量、すなわち少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムの量で、特定の溶媒と組み合わせることを特徴とし、それにより順抽出および逆抽出の後に得られる水性溶液中の乳酸の濃度が抽出前の水性混合物よりも高いところの方法がもたらされることが見出された。この濃縮効果は、例えば、逆抽出後に得られた水性乳酸溶液が濃縮されるべきときに有利である。この場合には、ある一定の乳酸濃度を得るためにより少ない水を蒸発させればよく、それにより、エネルギーコストが節約される。本発明に従う方法の更なる利点は、以下の記載から明らかになるであろう。

30

## 【0012】

米国特許第2710880号明細書は、水混和性アルコールまたはケトン溶媒（好ましくは3~4の炭素原子を有するもの）を使用して水性溶液から乳酸を回収することを記載している。上記溶液は塩、好ましくは硫酸塩を含む。上記溶媒は、蒸留により抽出物から除去される。

## 【0013】

英国特許第280969号明細書は、硫酸から誘導される可溶硫酸塩の存在下でエーテルまたは高級アルコールを使用して乳酸を抽出することを記載している。リン酸およびシュウ酸が代替として言及されている。

40

## 【0014】

中国特許出願公開第101979368号明細書は、塩を含む溶液からの酸の抽出を記載している。抽出剤はメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチルエーテル、酢酸メチルまたは酢酸エチルである。

## 【0015】

特開平8-337552号公報は、酸塩を酸へ転化すること、およびその後の抽出を記載している。抽出は、含酸素飽和ヘテロ環式溶媒を用いて行われる。

50

## 【0016】

英国特許第173479号明細書は、乳酸マグネシウムを適する酸と反応させ、次いで抽出することを記載している。酸性化は硫酸によって行われ、抽出は、乳酸を溶解するために適したアセトンまたはエーテルによって行われる。上記溶媒は、蒸発または蒸留によって除去される。

## 【0017】

上記文献はいずれも、逆抽出プロセスを開示していない。したがって、これらの文献は関係ない。

## 【発明の効果】

## 【0018】

理論に縛られることを望まないが、下記効果の1以上が、本発明に従う抽出法において生じ得ると考えられる。

## 【0019】

水性混合物中の塩化マグネシウムの存在は、水性混合物から第一有機液体への乳酸の抽出を高め得る。これは、上述した濃縮効果に寄与するであろう。

## 【0020】

第二に、溶解した塩化マグネシウムは、水中の有機溶媒の溶解度を低下させ得る。特に、溶解した塩化マグネシウムのより高い濃度では、より少ない溶媒（例えばMIBKなど）が水性混合物中に溶解し得る。この効果は、より高い温度、特に20～100の温度範囲でより強力であり得る。したがって、順抽出および/または逆抽出が好ましくは、少なくとも25の温度で、好ましくは少なくとも30、より好ましくは少なくとも40の温度で行われる。この効果は、ケトンおよびエーテル全般について当てはまると考えられる。水中の有機液体のより低い溶解度は、順抽出および逆抽出の両方において、より高い純度を有する流れおよびより少ない溶媒損失を結果し、したがって、より効率的な方法をもたらし得るであろう。これに対して、アルコール中の水の溶解度および水中のアルコールの溶解度は、温度を25～100の範囲に高めると、増加する。

## 【0021】

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

## 【0022】

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

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0023】

【特許文献1】国際公開第95/03268号パンフレット

【特許文献2】国際公開第00/17378号パンフレット

【特許文献3】中国特許出願公開第101979368号明細書

【特許文献4】特開平8-337552号公報

【特許文献5】米国特許第2710880号明細書

【特許文献6】英国特許第280969号明細書

【特許文献7】英国特許第173479号明細書

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】図1は、本発明の実施態様の模式図である。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0025】

本発明の更なる好ましい実施態様が下記に記載される。

## 【0026】

図1は、本発明の実施態様の模式図である。図1において、(1)は水性出発混合物であり、それは、抽出反応器(2)へ供給されると、そこで有機液体(3)と接触される。流れ(4)は有機液体中にカルボン酸を含み、抽出反応器(2)から抜き出される。水性廃液(5)も抽出反応器(2)から抜き出される。有機液体中にカルボン酸を含む流れ(4)は、逆抽出反応器(6)に供給され、そこで、ライン(7)を通過して供給される水性液体と接触される。生成した水性カルボン酸溶液は、ライン(8)を通過して抜き出される。有機液体はライン(9)を通過して抜き出され、そして、任意的に中間の精製工程(図示せず)の後に、ライン(3)を通過して抽出反応器(2)へ再循環される。

10

## 【0027】

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

20

## 【0028】

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

## 【0029】

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

30

$$DR = [\text{乳酸}]_{\text{有機}} / [\text{乳酸}]_{\text{水}} \quad (1)$$

## 【0030】

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

## 【0031】

分配比は、多くの変数、例えば温度ならびに有機相および水相の特定の組成に依存する。例えば、水性混合物中の溶解した塩化マグネシウムの濃度および使用された溶媒の種類は、分配比に影響するであろう。順抽出の際、乳酸は好ましくは、水中よりも有機相中により溶解すべきである。その結果、順抽出での分配比はできるだけ高くあるべきである。特に、順抽出の際の高い分配比は望ましい。なぜならば、廃液になおも存在する乳酸が、この廃液が再生され得ずおよび/または上記方法に再び戻って再利用され得ず、または他の目的に使用され得ずそして処分されるべきであるとき、乳酸の合計収率の低下を直接もたすからである。順抽出中の分配比が高い場合には、比較的少ない乳酸が失われるであろう。なぜならば、乳酸のほとんどが有機液体中に溶解されているからである。順抽出におけるDRはD<sub>F E</sub>としても示され、これは、少なくとも0.1、より特に少なくとも0.4、さらにより特に少なくとも0.8であるのが好ましい。

40

## 【0032】

逆抽出の際には上記の反対が当てはまる。乳酸は好ましくは、有機液体においてよりも水性相においてより溶解すべきである。逆抽出におけるDRはD<sub>B E</sub>としても示され、これ

50

は、高々0.5、より特に高々0.3、さらにより特に高々0.1であるのが好ましい。

【0033】

順抽出のための分配比が逆抽出のための分配比よりも高いならば、これは、逆抽出後に得られる水性乳酸溶液が、順抽出における出発物質として使用される水性混合物よりも高い乳酸濃度を有するところの濃縮効果に寄与するであろう。D<sub>F E</sub>とD<sub>B E</sub>との比が、少なくとも1.1、より好ましくは少なくとも2であるのが好ましい。D<sub>F E</sub>とD<sub>B E</sub>との比は一般に、10以下である。2~5の範囲が好ましくあり得る。

【0034】

本発明の方法は、乳酸および溶解した塩化マグネシウムを含む水性混合物を用意する工程を含む。水性混合物は、有機液体で抽出されるべき混合物である。水性混合物は好ましくは水性溶液である。なぜならば、固形物が存在しないとき、抽出がより容易に行われ得るからである。そのような溶液は、水性供給溶液として参照され得る。にもかかわらず、水性混合物における固形物の存在は、使用される装置に依存して、ある程度まで可能であり、これは当業者に明らかであろう。すなわち、水性混合物はまた、懸濁物であり得る。そのような懸濁物に存在し得る固体物質の例は、固体形態の乳酸、溶解していない塩化マグネシウムおよび不溶性不純物である。

10

【0035】

水性混合物中の乳酸含量は好ましくはできるだけ高い。例えば、水性混合物が、水性混合物の総重量に基づいて、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも15重量%の乳酸を含み得る。少なくとも20重量%、より特に少なくとも25重量%の値が特に好ましくあり得る。水性混合物中に存在する水は、乳酸で飽和され得る。

20

【0036】

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

【0037】

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

30

【0038】

上記水性混合物は、少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む。水性混合物における溶解した塩化マグネシウムの存在は、上述したように、抽出における有利な効果を有する。本明細書で使用される溶解した塩化マグネシウムは、水中での溶解した状態の、すなわち溶媒和イオンの形態の塩化マグネシウムを意味する。上記水性混合物は、少なくとも5重量%の溶解した塩化マグネシウムを含む。本発明の効果を高めるために、塩濃度が好ましくは、比較的高い。塩濃度が、少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも15重量%、さらにより好ましくは少なくとも20重量%、さらにより好ましくは少なくとも25重量%の溶解した塩化マグネシウムであるのが好ましくあり得る。塩の溶解度に応じて、水性混合物の総重量(すなわち任意の固体物質を除く水性混合物の総重量)に基づいて少なくとも30重量%、さらにより好ましくは少なくとも35重量%の溶解した塩化マグネシウムを使用することが可能であり得る。最大値は一般に、塩化マグネシウムの溶解度によって決定され、約45重量%である。

40

【0039】

好ましくは、水性混合物が、できるだけ高い、すなわち塩化マグネシウムの溶解度に近い、すなわち順抽出が行われる温度で測定される、水性混合物に溶解され得る塩化マグネシウムの最大重量に近い、溶解した塩化マグネシウム濃度に濃縮される。溶解していない塩化マグネシウムが水性混合物に存在し得るが、これは望ましくない。したがって、水性混

50

合物中の塩濃度は好ましくは、水性混合物における塩化マグネシウムの溶解度より高くなく、その結果、析出を防ぐ。したがって、水性混合物は好ましくは、水性混合物における塩化マグネシウムの溶解度の10重量%以内、好ましくは5重量%以内の溶解した塩化マグネシウム濃度を有する。

【0040】

溶解した塩化マグネシウムは、乳酸塩が塩酸と反応されることの酸性化反応に由来し得る。溶解した塩化マグネシウムはまた、塩化マグネシウムを水性混合物に添加してその溶解した塩化マグネシウム濃度を増加させることに由来し得る。もちろん、組合せも可能である。水性混合物は好ましくは、乳酸マグネシウムを塩酸によって酸性化することにより調製され、それによって、乳酸および塩化マグネシウムを含む水性混合物が形成される。酸性化工程は典型的には、乳酸塩を酸性溶液と接触させることにより行われる。しかし、いくつかの実施態様では、乳酸塩を気体状のHClと接触させることも可能であり得る。

10

【0041】

乳酸塩は、固体形態および/または溶解した形態であり得る。1の実施態様では、乳酸塩が固体形態で供給される。この場合には、酸性化工程が、乳酸塩を酸性溶液と接触させることにより行われる。水性混合物を固体形態の乳酸塩から調製することの利点は、非常に高い乳酸濃度、例えば少なくとも15重量%、特に少なくとも25重量%で、例えば50重量%まで、または40重量%までの濃度が得られ得ることである。

【0042】

乳酸塩はまた、溶解した形態であり得、典型的には水性溶液の一部としてあり得る。この場合には、酸性化工程が、乳酸塩を酸性溶液または酸性ガスと接触させることにより行われ得る。

20

【0043】

酸性化工程はまた、乳酸および乳酸塩の混合物に関して行われ得る。そのような混合物は例えば、低pH発酵において得られ得る。上記混合物は例えば、水性懸濁物であり得る。

【0044】

酸性化工程で使用される酸は典型的には強酸、例えば塩酸または硫酸である。少なくとも5重量%の塩化マグネシウムという必要な存在に鑑みて、塩酸の使用が好ましい。そのような場合には、乳酸および塩化物塩を含む水性混合物が得られる。HCl酸性化は例えば、乳酸塩を水性HCl溶液と接触させることにより、または乳酸塩溶液または懸濁物をHClガスと接触させることにより行われ得る。

30

【0045】

乳酸塩の酸性化が、それを酸性溶液と接触させることにより行われる場合には、好ましくはできるだけ高い酸濃度を有する。そのような高い酸濃度は、高い乳酸濃度を有する水性混合物を結果し、それは望ましい。したがって、酸性溶液は、酸性溶液の総重量に基づいて、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、さらにより好ましくは少なくとも20重量%の酸を含む。

【0046】

酸性化は典型的には、過剰の酸を使用して行われる。過剰分は好ましくは小さい。その結果、得られる水性混合物はあまり酸性でなく、それは、そのような混合物をさらに処理する点において望ましくないかもしれない。例えば、使用される過剰の酸は、得られる水性混合物がpH2以下、好ましくは0~1のpHを有するような酸であり得る。酸性ガス(例えばHClガス)が使用される場合には、それを乳酸塩溶液または懸濁物と接触させることにより行われ得る。特に、HClガスが溶液または懸濁物中に吹き込まれ得る。HClガスが使用される場合には、HClが、上述したように、熱分解工程に由来し得る。

40

【0047】

好ましくは、酸性化が、75以下の温度で行われる。より高い温度では、装置を高い温度で酸性環境の厳しい条件に適応させることが不経済になる。

【0048】

酸性化後に、固体物質が、存在するならば、水性混合物から、例えば濾過により、除去さ

50

れ得る。上述したように、水性混合物における固体物質の存在は、抽出の際に望ましくない。

【0049】

水性混合物は、酸性化後で抽出前に、塩化マグネシウムの溶解度までの濃度に、特に、溶解した塩化マグネシウムの望ましい濃度に濃縮され得る。この濃度の特定の値は上述されている。

【0050】

1実施態様では、発酵プロセス由来の乳酸マグネシウムが使用される。したがって、本発明の方法は、乳酸を形成するための発酵工程をさらに含み得る。発酵プロセスは、炭素源、例えば炭水化物を発酵プロセス中で微生物によって発酵して乳酸を形成する工程、および上記乳酸の少なくとも一部を塩基、特にマグネシウム塩基の添加によって中和し、それによって乳酸マグネシウム塩を得る工程を含む。

10

【0051】

カルボン酸を製造するための発酵プロセスは知られており、ここではさらなる説明を必要としない。技術常識を使用して、製造されるべき所望の酸、炭素源および利用できる微生物に応じて、適する発酵プロセスを選択することは当業者の範囲内である。

【0052】

発酵プロセスの生成物は発酵プロセスであり、これは、カルボン酸マグネシウム、バイオマスおよび任意的にさらなる成分、例えば糖、タンパク質および塩などの不純物を含む水性液体である。

20

【0053】

所望ならば、発酵プロセスは、さらなる処理の前に、バイオマス除去工程、例えば濾過工程に付され得る。これは一般に、生成物の品質を改善するために好ましい。

【0054】

別の中間工程は、バイオマス除去の前、後または同時に発酵プロセスから固体反応生成物、すなわち乳酸マグネシウムを分離することおよび任意的に、乳酸マグネシウムを洗浄工程に付すことであり得る。濃度に応じて、乳酸マグネシウムは、発酵培地中に析出し得る。

1実施態様では、固体の乳酸マグネシウムが、発酵培地から、例えば濾過によって、分離され、そして上述したように酸性化工程に付される。

【0055】

別の中間工程は、酸性化の前に発酵プロセスを濃縮工程に付して組成物中の乳酸マグネシウムの濃度を高めることであり得る。この工程は、バイオマスの除去の前、後または同時に行われ得る。そのような工程は、固体の乳酸マグネシウムの含量を増加させるために魅力的であり得る。上記乳酸マグネシウムは次いで、上述したように発酵プロセスから分離され、そして本発明に従う方法において固体の乳酸マグネシウムとして処理され得る。

30

【0056】

他の中間工程、例えば精製工程は、当業者に明らかなように、所望により行われ得る。

【0057】

本発明に従う方法では、上記水性混合物がそれを、C5+ケトン、ジエチルエーテルおよびメチル-t-ブチルエーテルの群から選択される有機溶媒を含む有機液体と接触させることによる抽出工程に付され、それによって有機乳酸溶液および、塩化マグネシウムを含む水性廃液を得る。この順抽出では、水性混合物を第一有機液体に溶解することにより水性混合物中に存在する不純物から乳酸が分離される。不純物は水性混合物中に残るであろう。

40

【0058】

好ましくは、有機液体が、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%、より好ましくは少なくとも99重量%の有機溶媒を含む。1実施態様では、有機液体が有機溶媒である。典型的には、少量の水が第一有機液体に存在し得、特に液体が(部分的に)、抽出後に再循環工程から再循環された有機溶媒を含む場合にはそうである。有機溶媒は、C5+ケトン、ジエチルエーテルおよびメチル-t-ブチルエーテルの群から選択され

50

る。C5+は、少なくとも5の炭素原子を有するケトンを表わす。特定の溶媒化合物が、本発明に従う方法において良好な特性を示し、それらが良好な濃縮効果を有することが分かった。適する有機溶媒の選択は、順抽出の際の高い分配比を確立することに寄与し得る。その場合には、ほんの比較的少量の乳酸が水性廃液において失われるであろう。

**【0059】**

本出願の実施例10に示されているように、本発明に従う溶媒は、乳酸の抽出において濃縮効果を示す。これに対して、他の溶媒、例えば国際公開第00/17378号パンフレットにおいて好ましいとして挙げられているイソアミルアルコール、ジイソプロピルエーテルおよびトリオクチルアミン(A l a m i n e 336)は、濃縮効果を示さない。同じことが、国際公開第00/17378号パンフレットの実施例8に記載されている48%のトリオクチルアミン、20%のn-ブタノールおよび32%のケロセンの混合物に対して当てはまる。

10

**【0060】**

本発明では、ケトン、特にC5~C8ケトンを使用することが好ましい。混合物も使用され得る。C9+ケトンの使用はあまり好ましくない。なぜならば、これらの化合物は、より低い濃縮効果を示すと考えられ、最終生成物においてより多い汚染物を結果し得るからである。メチルイソブチルケトン(M I B K)の使用は、良好な濃縮効果を得るために特に魅力的であることが分かった。

**【0061】**

さらに、ケトンは実質的な程度に反応も分解もせず、したがって汚染物をあまり生ぜずそして安定なプロセス運転を可能にするという点においてプロセス条件下で安定であるので、ケトンの使用が好ましいことが分かった。

20

**【0062】**

エーテルとして、ジエチルエーテルおよびメチル-t-ブチルエーテルが使用され得る。しかし、それらはあまり好ましくないことが分かった。なぜならば、エーテルの使用は、より多くの溶媒損失および最終生成物におけるより多くの汚染物を生じるからである。

**【0063】**

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

30

**【0064】**

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

40

**【0065】**

順抽出において使用される水性混合物に対する有機液体の比は、下記を考慮して決定される。一方において、有機液体の量が比較的高いならば、有機液体へと抽出される水性混合物中の酸の割合(%)として表わされる抽出の効率が高いだろう。他方、多量の有機液体が使用されなければならず、そして濃縮効果が低下するであろう。逆に、有機液体の量が比較的低いならば、濃縮効果が改善されるが、抽出効率が低下するであろう。

**【0066】**

上記で定義された分配比(D R)は、これに関するガイダンスを与え得る。1実施態様では、順抽出で使用される有機液体の量が水性混合物の量の0.5/D R~1.5/D R倍の範囲であり得る。順抽出のための水性混合物の量の0.5/D R~0.8/D R倍の範

50

固の有機液体の量の使用は、良好な濃縮効果のために望ましくあり得る。しかし、抽出工程の収率は、この場合には、99%未満であり得る。順抽出のための水性混合物の量の1.3/DR~1.5/DR倍の範囲の有機液体の量の使用は、99%より上の抽出収率を生じ得るが、典型的には、あまり顕著でない濃縮効果を有する。順抽出のための水性混合物の量の0.8/DR~1.3/DR倍、特に1.0/DR~1.2/DR倍の範囲の有機液体の量の使用が最も望ましい。なぜならば、良好な濃縮効果および99%より上の抽出収率の両方が得られ得るからである。本明細書で使用される抽出収率は、順抽出の際に有機液体へと抽出される乳酸の重量%を意味する。

**【0067】**

順抽出は典型的には、水性混合物を第一有機液体と接触させることにより行われ、それによって有機乳酸溶液および、塩化マグネシウムを含む水性廃液を得る。好ましくは、上記抽出が向流抽出である。すなわち、水性混合物および有機液体が互いに向流を使用して接触される。そのような構成において、乳酸の有機液体への非常に効率的な抽出が、特に収率に関して、得られ得る。上記抽出は好ましくは、抽出カラムにおいて行われる。使用される有機溶媒が水よりも低い密度を有する場合（例えばMIBKの場合）には、有機溶媒が好ましくはカラムの底部に供給され、一方、水性混合物がカラムの頂部で供給される。その結果、2つの相が形成される。有機溶媒を含む上部相と水性混合物を含む下部相である。上記2の相の界面では、水性混合物中に存在する任意のバイオマスおよび/または他の固体物質が蓄積するであろう。上述したように、バイオマスは、水性混合物中の塩の存在故に、乳化を引き起こさない。カラムの底部での有機溶媒の供給によって、有機溶媒は水性混合物を通過して上方に移動し、それによって、乳酸を抽出し、そして有機乳酸溶液を形成するであろう。カラムの底部では、水性廃液が、典型的には水性塩溶液（塩化マグネシウムを含む）の形態で、得られ得る。

**【0068】**

順抽出は、20~100の温度、好ましくは30~80の温度、例えば40~60の温度で行われ得る。順抽出のための望ましい温度に達するために、水性混合物および/または有機液体が、順抽出の前に加熱され得る。上述したように、20~100の範囲内でより高い温度は、水中での有機溶媒の溶解度の低下に関して有利である。さらに、分配比が、上昇する温度とともに増加し得、および/またはより強力な濃縮効果をもたらし得る。酸性水性混合物のありうる腐食条件の点で、60より上の温度は不利であり得る。しかし、腐食は、例えば、プラスチックまたはガラスで裏打ちされた抽出装置を使用することにより回避され得る。順抽出において形成される水性廃液は、塩化マグネシウムを含む。水性廃液は典型的には、水性塩溶液（塩化マグネシウムを含む）の形態で得られる。この溶液は比較的純粋である。なぜならば、不溶性不純物は典型的には、抽出の際の水/有機界面に残るからである。

**【0069】**

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

**【0070】**

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

**【0071】**

上記系に存在する酸の少なくとも80%、特に少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%、さらにより好ましくは少なくとも99%が、

10

20

30

40

50

順抽出後の有機相にあることが好ましい。

【0072】

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

【0073】

有機乳酸溶液は、次いで、逆抽出工程に付される。任意的に、順抽出で得られた有機乳酸溶液が、中間の洗浄工程に付されて、有機乳酸溶液に存在する任意の不純物を除去する。そのような不純物は典型的には、水性混合物から移動し、例えば塩化物イオンまたは金属イオンである。そのような洗浄工程では、有機乳酸溶液が、洗浄液体と接触される。そのような工程は、不純物の量、例えば最終生成物、すなわち水性乳酸溶液、における塩化物イオンおよび/または金属イオンの量を低下し得る。これらのイオンの除去は、腐食問題をさらに防ぎ得る。洗浄液体は典型的には、水性液体である。

10

【0074】

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

20

【0075】

順抽出において形成された有機乳酸溶液は、任意的に洗浄された後、水性液体へと逆抽出され、それによって、水性乳酸溶液および第二の有機液体を得る。この工程は、本明細書では、第二抽出または逆抽出と言う場合がある。逆抽出は、水性乳酸溶液を生じ、これは、最初の水性混合物よりも高い純度および、特に、より低い塩濃度を有する。上述したように、本発明の生成物である水性乳酸溶液は典型的には、水性混合物よりも高濃度の乳酸を有する。

【0076】

逆抽出で使用される有機酸溶液に対する水性液体の比は、下記を考慮して決定される。一方において、水性液体の量が比較的高いならば、水性液体へと抽出される有機酸溶液中の酸の割合(%)として表わされる抽出効率が高い。他方、多量の水性液体が使用されなければならず、そして濃縮効果が低下する。逆に、水性液体の量が比較的低いならば、濃縮効果が改善されるが、抽出効率が低下する。

30

【0077】

逆抽出において使用される有機酸溶液に対する水性液体の比のための適する値は、上記で定義された分配比(DR)から誘導され得る。1実施態様では、逆抽出で使用される水性液体の量が有機乳酸溶液の量の $0.5 \times DR \sim 1.5 \times DR$ 倍である。これらの比は、本発明方法の濃縮効果に関して特に重要であり得る。逆抽出のための有機乳酸溶液の量の $0.5 \times DR \sim 0.8 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用は、良好な濃縮効果のために望ましくあり得る。しかし、逆抽出工程の収率は、この場合には、99%より低くあり得る。逆抽出のための有機乳酸溶液の量の $1.3 \times DR \sim 1.5 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用は、99%より高い逆抽出収率を結果し得るが、典型的には、あまり顕著でない濃縮効果を有する。有機乳酸溶液の量の $0.8 \times DR \sim 1.3 \times DR$ 倍、特に $1.0 \times DR \sim 1.2 \times DR$ 倍の範囲の水性液体の量の使用が最も望ましい。なぜならば、良好な濃縮効果および99%より高い逆抽出収率の両方が得られ得るからである。本明細書で使用される逆抽出収率は、逆抽出の際に水性液体へと抽出される乳酸の重量%を意味する。

40

【0078】

逆抽出は典型的には、有機乳酸溶液を水性液体と接触させることにより行われ、それによって水性乳酸溶液および第二有機液体を得る。上記水性乳酸溶液は、生成物溶液である。

50

所望ならば、上記第二有機液体の全部または一部が、任意的に精製工程に付された後、順抽出へ第一有機液体として再循環され得る。好ましくは、上記抽出が向流抽出である。そのような構成では、乳酸の水性液体への非常に効率的な抽出が、特に収率に関して、得られ得る。

【0079】

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

10

【0080】

順抽出の後に有機乳酸溶液から有機溶媒を蒸発させ、それによって乳酸を直接得ることが考えられた。しかし、本発明に従って逆抽出を使用すると、より良好な結果が得られた。逆抽出は、より少ない不純物およびよりエネルギー効率的な方法を結果した。

【0081】

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

20

【0082】

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

30

【0083】

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

【0084】

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

40

【0085】

本発明に従って行われる逆抽出後に得られる水性乳酸溶液は、順抽出へ供給された水性混合物よりも高い乳酸濃度を有する。これはまた、下記実施例において示される。

【0086】

本発明の方法の濃縮効果の程度は、特に、順抽出で使用される有機液体と水性混合物との比、逆抽出のために使用される水性液体と有機乳酸溶液との比、2つの抽出工程が行われる温度、使用される有機液体の種類、および水性混合物中に存在する溶解した塩化マグネシウムの量に依存する。さらに、高い抽出収率が得られるようにプロセス条件を選択することが好ましい。これに関して、順抽出で使用される有機液体の重量が、水性混合物の重量の1.0 / DR ~ 1.2 / DR倍であり、逆抽出で使用される水性液体の重量が、有機

50

乳酸溶液の重量の  $1.0 \times DR \sim 1.2 \times DR$  倍であるのが好ましい。さらにより好ましくは、順抽出で使用される有機液体の重量が、水性混合物の重量の  $1.1 / DR \sim 1.2 / DR$  倍であり、逆抽出で使用される水性液体の重量が、有機乳酸溶液の重量の  $1.1 \times DR \sim 1.2 \times DR$  倍である。これらの重量比は、 $50 \sim 60$  の順抽出温度および、水性混合物中に存在する水および溶解した物質の合計量に基づいて少なくとも  $10$  重量%の溶解した塩化マグネシウム濃度とさらに組み合わせられると、特に良好な濃縮効果を結果する。この場合には、使用される有機液体が好ましくはケトンであり、より好ましくはMIBKである。この場合には、逆抽出が  $20 \sim 60$  で、より好ましくは  $50 \sim 60$  で行われる。水性混合物中に存在する水および溶解した物質の合計量に基づいて、少なくとも  $10$  重量%に代えて、少なくとも  $15$  重量%の塩化マグネシウム濃度を使用すると、さら

10

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

水性混合物中に存在する水および溶解した物質の合計量に基づいて少なくとも  $10$  重量%の塩化マグネシウム濃度、  
 $30 \sim 60$ 、特に  $50 \sim 60$  の順抽出温度、  
 $20 \sim 60$  の逆抽出温度、

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

逆抽出で使用される水性液体の重量が、有機乳酸溶液の重量の  $1.1 \times DR \sim 1.2 \times DR$  倍である、

20

有機液体が、 $C5 +$ ケトン、好ましくは  $C5 \sim C8$ ケトン、より好ましくはMIBKである。

#### 【0087】

上記組合せは、水性混合物中に存在する水および溶解した物質の合計量に基づいて少なくとも  $15$  重量%の塩化マグネシウム濃度を使用すると、さらに良好に作用する。

#### 【0088】

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

#### 【0089】

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

30

#### 【0090】

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

40

#### 【0091】

本発明の方法は、生成物である水性乳酸溶液を水の蒸発により濃縮する工程をさらに含み得る。この工程で蒸発された水は、それを逆抽出での水性液体として再使用することによりリサイクルされ得る。生成物である水性乳酸溶液は、抽出工程からの少量の（存在するならば、例えば、水性乳酸溶液の合計量に基づいて  $0.1 \sim 3$ 重量%のオーダーの）有機溶媒および残渣を含み得る。蒸発工程が行われる場合には、有機溶媒も典型的には上記濃縮工程で蒸発され、それはしばしば、水のストリップング効果により高められる。

#### 【0092】

50

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

【0093】

1実施態様では、本発明の方法が、順抽出で得られた塩化マグネシウムを含む水性廃液を、少なくとも300の温度での熱分解工程に付し、それによって酸化マグネシウムおよびHClを形成する工程を含む。この工程では、塩化物塩が、酸化マグネシウムおよびHClの形成下で熱加水分解される。これらの化合物は、乳酸製造プロセスにおける他の工程においてリサイクルされ得る。例えば、酸化マグネシウムは、発酵プロセスにおいて、例えば中和剤またはその前駆体として使用され得る。酸化マグネシウムは、この目的のために、水と接触されて、水酸化マグネシウムスラリーが得られ得る。さらに、HClは、発酵プロセスで得られた乳酸マグネシウムを酸性化するために使用され得る。HClは典型的には、熱分解中または熱分解後に水に溶解され、それによってHCl溶液が得られる。すなわち、熱分解工程は、廃物質がリサイクルされ、その結果、比較的少ない廃棄物が製造されるところの方法を提供する。

10

【0094】

本発明の方法は好ましくは、連続法である。しかし、バッチ法として行うこともできる。

【0095】

本発明を下記実施例によってさらに説明するが、本発明は、それらに限定されない。

【実施例】

【0096】

20

実施例1：溶解塩の不存在下での乳酸の抽出（比較）

304gの結晶性乳酸を745gの水に添加し、混合して完全に溶解することにより、乳酸供給溶液が調製された。こうして調製された供給溶液は、29重量%の乳酸を含んでいた。

【0097】

順抽出において、101gのMIBKが1000gの乳酸供給溶液に添加された（重量比1：10）。得られた2相系が20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。

【0098】

30

逆抽出では、5.2gの水が、この乳酸含有MIBK層の53gに添加された（重量比1：10）。得られた2相系が20で30分間、両方の相が十分分散されることを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は19.4重量%であった（電位差滴定により決定された）。

【0099】

この実施例は、本発明に従う方法で使用される溶解した塩化マグネシウムの不存在下で行われた抽出が、乳酸濃度を、供給溶液における29重量%から生成物水性溶液における19.4重量%へ減少させることを示す。

【0100】

40

実施例2：溶解した塩の存在下での乳酸抽出

塩化マグネシウム6水和物（790g）を、924gの水中の700gの結晶性乳酸の溶液に添加し、混合して完全に溶解させることにより、乳酸供給溶液（水性混合物）が調製された。こうして調製された供給溶液は、29重量%の乳酸および15.3重量%の塩化マグネシウムを含んでいた。

【0101】

順抽出において、100gのMIBKが1000gの上記乳酸供給溶液に添加された（重量比1：10）。得られた2相系が、20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出

50

では、4.7 gの水が、この乳酸含有MIBK層の46.9 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は34.8重量%であった(電位差滴定により決定された)。

#### 【0102】

この実施例は、順抽出における溶解した塩化マグネシウム塩の存在が、乳酸濃度を、供給溶液における29重量%から逆抽出後の水性溶液における34.8重量%へ増加させることを示す。

#### 【0103】

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

#### 【0104】

##### 実施例3：標準温度変化乳酸抽出

順抽出において、100 gのMIBKが、上記実施例2で調製された乳酸供給溶液1000 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が、20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、6.9 gの水が、この乳酸含有MIBK層の67.2 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は36.2重量%であった(電位差滴定により決定された)。

#### 【0105】

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

#### 【0106】

##### 実施例4：逆温度変化乳酸抽出

順抽出において、100 gのMIBKが、実施例2で調製された乳酸供給溶液997 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が、60で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、5.8 gの水が、この乳酸含有MIBK層の58 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が20で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は37.1重量%であった(電位差滴定により決定された)。

#### 【0107】

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

#### 【0108】

##### 実施例5：高められた温度での乳酸抽出

順抽出において、100 gのMIBKが、実施例2で調製された乳酸供給溶液996 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が、60 で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして乳酸含有MIBK層が、乳酸を乏しくされた水性乳酸溶液から分離された。逆抽出では、6.2 gの水が、この乳酸含有MIBK層の63 gに添加された(重量比1:10)。得られた2相系が60 で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして水性底部相からサンプルが採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は36.0重量%であった(電位差滴定により決定された)。

【0109】

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

【0110】

#### 実施例6：MIBKとイソアミルアルコールとの比較

この実験は、実施例1で調製された乳酸供給溶液と接触させた2の溶媒、MIBKおよびイソアミルアルコール、の安定性を比較するために行われた。各溶媒について、閉じられたガラス反応器に20 gの溶媒および20 gの乳酸供給溶液が充填され、オープンに入れて60 の温度を保持し、そして連続的に攪拌された。

【0111】

3時間後、24時間(1日)後および168時間(1週間)後に、攪拌が1時間停止されて相を沈降させ、上部溶媒層からサンプルが採取され、上部溶媒層の組成がガスクロマトグラフィーによって分析された。結果は、168時間後ですら、MIBKの純度における変化は検出されなかったが、イソアミルアルコールの場合には、3時間後に14.6面積%の乳酸イソアミルが形成された。24時間および168時間後のサンプルでは、乳酸イソアミル濃度が22.5面積%にさらに増加したことが分かった。

【0112】

この実施例は、有機抽出溶媒としてイソアミルアルコールなどのアルコールが使用されると、乳酸とのエステルが形成されるが、MIBKなどのケトンは安定な有機溶媒であることを示す。アルコールなどの不安定な有機溶媒は抽出溶媒として不適であり、ケトンなどの安定な有機溶媒が適する抽出溶媒であると結論付けられ得る。

【0113】

#### 実施例7：溶解塩濃度および温度の分配比に対する影響

100 gのMIBK有機溶媒が、所望のMgCl<sub>2</sub>および20重量%の初期乳酸濃度を有する水性溶液100 gに添加された。得られた2相系が、20 または60 で30分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして両方の相からサンプルが採取された。これらのサンプルにおける乳酸の濃度(重量%)が、電位差滴定により決定された。その後、分配比が、MIBK有機溶媒相中の乳酸濃度を水性相中の乳酸濃度(重量%)で割った比として計算された。結果を表1に示す。

【0114】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

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

10

## 【0115】

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

## 【0116】

実施例 8：溶解塩濃度および温度の溶媒溶解度に対する影響

50 g の M I B K 有機溶媒が、特定の MgCl<sub>2</sub> 濃度を有する水性溶液 100 g に添加され、得られた 2 相系が、特定の温度で 30 分間、両方の相が十分分散されるのを確実にするのに十分な速度で攪拌された。その後、攪拌が停止され、上記相が分離され、そして底部水性相からサンプルが採取された。このサンプルにおける M I B K の濃度が、ガスクロマトグラフィーによって決定された。実験が、3 種類の MgCl<sub>2</sub> 濃度 (0、15 および 30 重量%) に関して、2 種類の温度 (20 および 60 ) で行われた。結果を表 2 に示す。

20

## 【0117】

【表 2】

表 2

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

30

## 【0118】

この実施例は、塩の添加が、水性相における M I B K 有機溶媒の溶解度を有意に低下させることを示す。塩の存在は、カルボン酸の抽出後の水性相における有機溶媒の損失を有意に低下させると結論付けられ得る。

40

## 【0119】

実施例 9：乳酸のパイロット抽出

パイロット抽出実験が、各々 1.04 m 長さおよび 40 mm 内径の 4 つのサーモスタットガラスセグメント (thermostated glass segments) の活性カラムセクションを含むパルス化ディスクおよびドーナツカラム (Pulsed Disc and Donut Column: PDDC) パイロット装置において行われた。この活性セクションは、両側が 42 cm 長さの沈降機 (共に 80 mm の内径を有する) で囲まれていた。カラム内部は、交互に置かれたディスクおよびドーナツ型バッフルから成り、P V D F から成る 8.4 mm のスペーシングを有して有機溶媒相による湿潤を確実に

50

にした。底部沈降機は、ピストン型パルセーターに連結されて、カラムに液体を所望の頻度および振幅で送る。水性溶液がカラムの頂部に導入され、M I B K有機溶媒がカラムの底部で導入された。カラムが、連続相としてのM I B K有機溶媒および分散相としての水性溶液とともに運転された。底部沈降機における界面レベルが目視観察され、カラムの底部を出る水性流における手動で操作されるバルブによって制御された。M I B K有機溶媒をオーバーフローによってカラム頂部沈降機から出させた。

【 0 1 2 0 】

順抽出では、実施例 2 と同様の方法で調製された乳酸供給溶液 ( 7 k g / 時 ) が、P D D Cパイロット装置において、M I B K ( 9 . 3 k g / 時 ) と 6 0 の温度で向流的に接触された。パルセーターは、9 0 分<sup>-1</sup>の頻度および 1 1 m m の振幅で運転された。乳酸含有 M I B K 有機溶媒が数時間集められて、逆抽出のための十分な量を集めた。逆抽出では、乳酸含有 M I B K 有機溶媒 ( 1 0 . 4 k g / 時 ) が P D D C 装置において 2 0 の温度で水 ( 2 . 5 k g / 時 ) と向流的に接触された。パルセーターは、6 7 . 5 分<sup>-1</sup>の頻度および 1 1 m m の振幅で運転された。サンプルが、水性底部相から採取された。このサンプルにおける乳酸の濃度は 3 4 . 5 重量%であった ( 電位差滴定により決定された ) 。

10

【 0 1 2 1 】

この実施例は、溶解された塩化マグネシウムを順抽出におけるより高い温度と組み合わせで適用することが、乳酸濃度を、供給溶液における 2 9 重量%から逆抽出後の水性溶液における 3 4 . 5 重量%に増加させることを示す。溶解した塩化マグネシウムを抽出カラムでの順抽出における高められた温度と最終的に組み合わせで適用することは、抽出中の乳酸の濃縮の有効な手段であると結論付けられ得る。

20

【 0 1 2 2 】

実施例 1 0 : 乳酸抽出における種々の溶媒の比較

2 9 重量%の乳酸および 1 5 重量%の塩化マグネシウムを含む供給溶液が調製された。上記溶液が一晩攪拌された。抽出が下記のように行われた。1 0 0 0 g の供給溶液が約 1 0 0 g の溶媒と混合され、2 0 で最小 1 5 分間攪拌された。混合物が分離漏斗に移され、ここで相が分離された。両方の相のサンプルが、分析のために採取された。次いで約 1 0 0 g の有機相が 1 0 g の純水と混合され、2 0 で最小 1 5 分間攪拌された。次いで、混合物全体が再び分離漏斗に移され、相を分離させ、両方の相のサンプルが採取された。サンプルが酸含量に関して分析された。結果を表 3 に示す。ここで、i n v は本発明に従う実施例を表わし、c o m p は比較例を表わす。

30

【 0 1 2 3 】

【表 3】

表 3

	溶媒	[乳酸] 供給物  (重量%)	[乳酸] 生成物  (重量%)
1 inv	2-ペンタノン	29	30
2 inv	メチルイソブチルケトン	29	35
3 inv	シクロヘキサノン	29	32
4 inv	2-ヘキサノン	29	35
5 inv	アセトフェノン	29	34
6 inv	2-ヘプタノン	29	34
7 inv	2-オクタノン	29	30
8 inv	ジエチルエーテル	29	38
9 inv	メチル-t-ブチルエーテル	29	37
10 comp	エチルプロピルエーテル	29	25
11 comp	ジイソプロピルエーテル	29	21
12 comp	メチルエチルケトン	29	-*
13 comp	トリオクチルアミン (TOA)	29	13
14 comp	n, n-ジエチル-m-トルアミド	29	27
15 comp	トルエン	29	1
16 comp	イソアミルアルコール	29	23
17 comp	TOA-BuOH-ケロセン**	29	11

\* 順抽出において相分離が生じなかった。結果が得られなかった。

\*\* 48重量%のトリオクチルアミン、20重量%のn-ブタノールおよび32重量%のケロセン

## 【0124】

表3のデータは、C5+ケトンの場合に濃縮が生じ、メチルイソブチルケトンの場合に最も良好な結果が得られたことを示す。

## 【0125】

エーテルのうち、ジエチルエーテルおよびメチル-t-ブチルエーテルのみが濃縮効果を示した。しかし、これらの化合物は実際、良好な抽出特性を示したが、欠点、特に、より多い溶媒損失および生成物におけるより多い汚染物、を伴った。

## 【0126】

## 実施例11：乳酸抽出における種々の塩の比較

29重量%の乳酸および特定の量の特定の塩を含む供給溶液が調製された。上記溶液が一夜攪拌された。抽出実験が、実施例10に記載された手順にしたがって、溶媒としてメチルイソブチルケトンを使用して行われた。結果を表4に示す。ここで、invは本発明に従う実施例を表わし、compは比較例を表わす。

【0127】

【表4】

表4:

	塩 (濃度)	[乳酸] 供給物 (重量%)	[乳酸] 生成物 (重量%)
1 inv	MgCl <sub>2</sub> (15 重量%)	29	35
2 comp	CaCl <sub>2</sub> (18 重量%)	29	18
3 comp	NaCl (19 重量%)	29	23
4 comp	KCl (24 重量%)	29	21
5 comp	NaNO <sub>3</sub> (27 重量%)	29	24
6 comp	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (23 重量%)	29	23
7 comp	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (18 重量%)	29	6.4
8 comp	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (23 重量%)	29	26

10

20

【0128】

表4から分かるように、MgCl<sub>2</sub>のみが濃縮効果を与える。他の全ての塩は、希釈効果を与える。これは、全ての塩に関して、濃度が、MgCl<sub>2</sub>に関して使用されたよりも高く、また、より高い濃度は濃縮効果を促進すると考えられるので、特に顕著である。

【符号の説明】

【0129】

- 1 水性出発混合物
- 2 抽出反応器
- 3 有機液体
- 5 水性廃液
- 6 逆抽出反応器

30

【 図 1 】

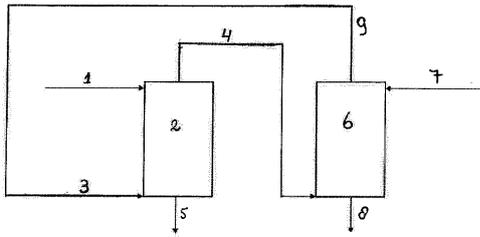


Figure 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 デキック ジブコヴィック, タンジャ  
オランダ国, 4206 エーシー ゴリンケム, アルケルセディーク 46

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第2000/017378(WO, A1)  
米国特許第04698303(US, A)  
特表平09-500649(JP, A)  
特開平08-337552(JP, A)  
特開昭49-063659(JP, A)  
米国特許第02710880(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 51/00  
C07C 59/00  
C12P 7/00  
CAplus/REGISTRY(STN)