



(10) 申请公布号 CN 117751097 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202280052123.2

(22) 申请日 2022.07.28

(30) 优先权数据

21188937.3 2021.07.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/071195 2022.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/006876 EN 2023.02.02

(71) 申请人 普拉克生化公司

地址 荷兰霍林赫姆

(72) 发明人 C·J·G·范斯特里恩

R·B·梅尔莱特

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

专利代理师 吕锋锋

(51) Int.Cl.

C07C 51/44 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

C25B 1/16 (2006.01)

C12P 7/56 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 59/08 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/02 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

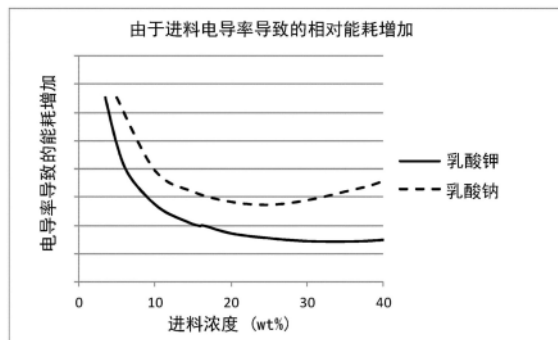
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

制备乳酸的方法

(57) 摘要

本申请涉及制备乳酸的方法,包括以下步骤:a) 提供包含乳酸镁的水性介质;b) 向包含乳酸镁的水性介质中加入单价碱以形成包含水溶性单价乳酸盐和固体镁碱的水性介质;c) 分离包含水溶性单价乳酸盐的水性介质和固体镁碱;d) 提供包含水溶性单价乳酸盐的水性介质,其浓度大于30wt.%且至多45wt.%;e) 将来自步骤d)的包含水溶性单价乳酸盐的水性介质进行水裂解电渗析,以产生包含单价碱的第一溶液和包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液,电渗析进行到40至99摩尔%的部分转化率;f) 从包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液中回收乳酸。



1. 制备乳酸的方法,包括以下步骤:
 - a) 提供包含乳酸镁的水性介质;
 - b) 向包含乳酸镁的水性介质中加入单价碱,以形成包含水溶性单价乳酸盐和固体镁碱的水性介质;
 - c) 分离包含水溶性单价乳酸盐的水性介质和固体镁碱;
 - d) 提供包含水溶性单价乳酸盐的水性介质,其中所述水溶性单价乳酸盐的浓度大于30wt. %且至多45wt. %;
 - e) 将来自步骤d)的包含水溶性单价乳酸盐的水性介质进行水裂解电渗析,以产生包含单价碱的第一溶液和包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液,电渗析进行到部分转化率为40至99摩尔%;
 - f) 从包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液中回收乳酸。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤d)中,提供包含水溶性单价乳酸盐的水性介质,所述水溶性单价乳酸盐的浓度为至少32wt. %和/或至多40wt. %,和/或32至38wt. %,甚至更优选34至36wt. %,且最优选初始浓度为约35wt. %。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤d)是浓缩步骤、稀释步骤或不再调节浓度的步骤,优选是其中除去水的浓缩步骤。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中从步骤f)中回收乳酸包括将包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液分离成乳酸和包含单价乳酸盐的溶液,其中该分离通过气-液分离、液-液分离和固-液分离中的一种或多种进行。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中将包含单价乳酸盐的溶液至少部分地再循环到所述方法的较早步骤中,从而将其提供给水裂解电渗析,例如提供给步骤b)、c)、d)和e)中的一个或多个。
6. 根据权利要求3或4所述的方法,其中该分离通过气-液分离进行,其中气-液分离包括蒸馏,特别是在真空蒸馏单元中进行的蒸馏。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中水裂解电渗析进行到部分转化率为至少50摩尔%,特别是至少60摩尔%,更特别是至少70摩尔%,还更特别是至少80摩尔%,尤其是至少85摩尔%,或至少90摩尔%,和/或至多98摩尔%,特别是90至95摩尔%,或高于98摩尔%,且至多99摩尔%。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单价乳酸盐是乳酸钾或乳酸钠,特别是乳酸钾。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单价乳酸盐是乳酸钾,且在步骤d)中提供包含乳酸钾的水性介质,所述乳酸钾的浓度为至少32wt. %和/或至多40wt. %,和/或32至38wt. %,甚至更优选34至36wt. %,且最优选初始浓度为约35wt. %。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在设置有阳离子交换膜和双极膜的电渗析装置中进行所述水裂解电渗析。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中通过发酵提供包含乳酸镁的水性介质,其中通过微生物来发酵碳水化合物源以形成乳酸,在发酵期间添加镁碱作为中和剂以提供乳酸镁。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述镁碱是氢氧化镁。

13. 根据权利要求11或12所述的方法, 其中在步骤b) 之前, 使包含乳酸镁的水性介质经受分离步骤以去除微生物细胞物质。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中在回收步骤f) 之后获得的乳酸包含至少95wt. %的乳酸, 特别是至少97wt. %的乳酸, 更特别是至少99wt. %的乳酸, 至少99.5wt. %, 且最特别是至少99.9wt. %的乳酸。

15. 制备丙交酯和/或聚乳酸的方法, 包括使用根据权利要求1至14中任一项所述的方法制备乳酸, 并使所述乳酸反应形成丙交酯和/或聚乳酸。

制备乳酸的方法

技术领域

[0001] 本发明的一个方面涉及以经济的方式制备高纯度乳酸的方法。

背景技术

[0002] 乳酸通常是通过微生物发酵碳水化合物而制造的。所有发酵过程的一个共同特点是需要中和微生物排出的酸。根据过程中使用的微生物, pH值降至临界值以下可能会破坏微生物的代谢过程, 并使发酵过程停止。因此, 通常的做法是在发酵培养基中添加碱以控制pH值。这导致产生的乳酸以乳酸盐的形式存在于发酵培养基中。

[0003] 尽管通过发酵生产乳酸的实践由来已久, 但乳酸制造的挑战之一仍然是获得相对纯净形式的酸, 同时以经济的方式以具有商业吸引力的规模进行该工艺。

[0004] 电渗析(electrodialysis)是可用于通过发酵生产乳酸的纯化工艺之一。水裂解(water splitting)电渗析特别允许将乳酸盐直接转化为乳酸和碱。在这种类型的电渗析中, 双极膜通常用于将水分别裂解为 H^+ 和 OH^- , 它们分别与乳酸盐的阴离子和阳离子结合, 从而产生乳酸和碱的单独溶液。

[0005] 在发酵提供的水性介质上使用水裂解电渗析, 特别是用于制造有机酸, 由于需要从进料中去除发酵衍生产物(例如糖、蛋白质和氨基酸)而受到限制。这种发酵衍生物通过例如离子渗透膜的结垢和降低功率效率对水裂解电渗析过程产生负面干扰。

[0006] W02011095631涉及一种制备乳酸的方法, 包括以下步骤:

[0007] a) 提供包含乳酸镁的水性介质;

[0008] b) 向包含乳酸镁的水性介质中加入单价碱以形成包含水溶性单价乳酸盐和固体镁碱的水性介质;

[0009] c) 分离包含水溶性单价乳酸盐的水性介质和镁碱;

[0010] d) 将水性介质中的单价乳酸盐的浓度调节至10至30wt. %之间的值;

[0011] e) 对包含单价乳酸盐的水性介质进行水裂解电渗析, 以产生包含单价碱的第一溶液和包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液, 电渗析进行到40至98摩尔%的部分转化率;

[0012] f) 通过气-液分离将包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液分离成乳酸和包含单价乳酸盐的溶液;

[0013] g) 将步骤f)的包含单价乳酸盐的溶液再循环至步骤d)。

[0014] 仍然需要一种以高产率提供高纯度乳酸的制造乳酸的方法, 该方法可以以低功率消耗的经济方式进行, 同时使大量不可重复使用的组分(即废物副产物)的产生最小化。

发明内容

[0015] 本发明的一个方面涉及制备乳酸的方法, 包括以下步骤:

[0016] a) 提供包含乳酸镁的水性介质;

[0017] b) 向包含乳酸镁的水性介质中加入单价碱以形成包含水溶性单价乳酸盐和固体镁碱的水性介质;

[0018] c) 分离包含水溶性单价乳酸盐的水性介质和固体镁碱;

[0019] d) 提供包含水溶性单价乳酸盐的水性介质,其浓度大于30wt.%且至多45wt.%;

[0020] e) 将来自步骤d)的包含水溶性单价乳酸盐的水性介质进行水裂解电渗析,以产生包含单价碱的第一溶液和包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液,电渗析进行到40至99摩尔%的部分转化率;

[0021] f) 从包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液中回收乳酸。

[0022] 水裂解电渗析进行至40至99摩尔%,特别是40至98摩尔%的部分转化率,并且如果需要,随后将剩余的乳酸盐再循环至电渗析步骤,以有利地导致低功率消耗和高产率相结合的最佳方法。

[0023] 此外,本文所述的方法实际上不产生废物副产物,因为在不同步骤中形成和分离的所有化合物都可以再循环。步骤c)中分离的镁碱可以例如用于发酵过程中,并且步骤e)的包含单价碱的溶液可以用于盐交换步骤b)中。回收步骤f)通常产生包含单价乳酸盐和任选的乳酸的溶液。如果需要的话,可以将该溶液至少部分地再循环到水裂解电渗析之前的任何工艺步骤,例如步骤b)、c)、d)和e)中的一个或多个。

[0024] 在步骤d)中,提供包含水溶性单价乳酸盐的水性介质,其浓度大于30至至多45wt.%。如果步骤c)的产物具有低得不令人满意的浓度步骤,则该步骤可以包括浓缩步骤。如果在步骤c)中获得非常高的浓度,该步骤还可以包括稀释步骤。如果来自步骤c)的产物已经具有所需范围内的浓度,则无需进一步调整浓度。在这种情况下,步骤d)通常将只包括向步骤e)提供步骤c)的产物。

[0025] 优选水性介质中单价乳酸盐的浓度相对较高,因为这将确保为了分离乳酸而必须从体系中除去的水较少。此外,已经发现使用相对高浓度的单价乳酸盐提高了水裂解电渗析步骤的性能,特别是当单价乳酸盐是乳酸钾时。

[0026] 因此,优选来自步骤d)的包含水溶性单价乳酸盐的水性介质具有的水溶性单价乳酸盐浓度为至少32wt.%。如果浓度太高,可能难以进行水裂解电渗析。在一些实施方案中,电流效率将受到影响。因此,单价乳酸盐浓度可能优选为至多40wt.%。进一步的优选项将在下面讨论。

[0027] 上面表达的优选项适用于所有单价乳酸盐,但如果单价乳酸盐是乳酸钾,则特别有吸引力,如下面将更详细地讨论的。

[0028] 包含乳酸镁盐的水性介质可以优选地通过发酵过程提供。乳酸镁盐通常在离开发酵时已经存在于水性介质中。在这样的过程中,碳水化合物源通过产生乳酸的微生物被发酵成乳酸。在发酵过程中,添加镁碱作为中和剂。这导致形成包含相应的乳酸镁盐的水性介质。

[0029] 镁碱的碱性阴离子优选选自氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐中的至少一种,更优选氢氧化物。尽管优选使用镁作为碱性阳离子,但是也可以使用另一种碱土金属阳离子,例如钙阳离子。加入的碱土金属碱的量由产生的乳酸量决定,并且可以通过控制发酵培养基的pH来确定。

[0030] 在进一步加工含乳酸盐培养基之前,可以从发酵液中去除生物质(即微生物细胞物质)。例如,可以通过常规方法来实现生物质去除,所述常规方法包括过滤、浮选、沉降、离心、絮凝及其组合。生物质与固体乳酸镁晶体的分离也可以使用水力旋流器进行。确定适当

的方法在本领域技术人员范围内。在进一步加工之前的其他任选处理包括洗涤、过滤、(重)结晶、浓缩及其组合。

[0031] 镁是优选的碱土金属,因为镁碱的使用有利地导致以合适的结晶形式形成乳酸镁,从而能够从包括生物质的发酵液中分离结晶材料。乳酸镁的分离可以通过任何已知的用于固/液分离的加工技术来完成。这可以例如通过以下完成:使用具有合适孔径的过滤器进行过滤,以将乳酸镁保留在过滤器上并且能够随后通过洗涤滤饼来去除杂质。原则上不需要分离上述生物质,除非希望进一步加工或(再)使用剩余的发酵液以用于特定目的。

[0032] 由此纯化的乳酸镁特别适合如本文所述的进一步加工,特别是当使用水裂解电渗析时,其中发酵衍生产物(例如糖、蛋白质、氨基酸)可能通过例如增加功率消耗以及使离子渗透膜结垢而产生负面干扰。

[0033] 将包含碱土金属乳酸盐、优选乳酸镁盐的水性介质进行盐交换反应(步骤b),其中将单价碱加入所述水性介质中以形成单价乳酸盐和固体碱土金属碱。

[0034] 还参见W0 2005/123647,其描述了镁碱在乳酸发酵中的用途以及乳酸镁与单价碱之间的盐交换反应。

[0035] 如果包含碱土金属乳酸盐的水性介质是通过发酵提供的,则碱性阴离子通常被选择为对应于发酵期间用作中和剂的碱性阴离子。

[0036] 所加入的单价碱优选为单价阳离子的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐中的一种或多种,更优选为氢氧化物,所述单价阳离子为钠、钾、锂、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,优选为钠或钾,更优选钠。与使用铵碱时相比,使用钠和钾盐有利地导致碱土金属乳酸盐向单价乳酸盐的转化率更高。这与制备适合于水裂解电渗析的具有低碱土金属离子含量的产品有关。残留的碱土金属离子仍然可以通过本领域技术人员已知的方法,例如使用离子交换树脂来去除。

[0037] 就与所得乳酸钾盐的后续水裂解电渗析相关的优点而言,当与大于30wt.%,甚至更特别是大于32wt.%,特别是大于33wt.%的乳酸钾的浓度组合时,钾的使用可以是特别优选的,如下文更详细地解释的。

[0038] 单价碱的量由化学计量和pH因素决定。可能优选使用过量的碱以获得高转化率并确保从乳酸盐中除去几乎所有的碱土金属离子。通常,优选在两个步骤中进行盐交换反应,其中在第一步中pH在9至12之间,优选在9.5至11之间,并且在第二步中pH稍微增加到10.5至12之间。

[0039] 盐交换反应中形成的碱土金属碱通常为固体形式,而单价乳酸盐溶解在水性介质中。因此,这两种组分可以通过常规的固液分离方法分离,例如过滤、沉降和离心中的一种或多种。

[0040] 如果需要,分离后获得的碱土金属碱可以再循环到发酵过程中,任选在洗涤以除去残留的碱性盐之后。

[0041] 在水裂解电渗析之前,可以进行额外的处理,例如离子交换处理、活性炭处理、脱盐电渗析、稀释、浓缩(例如热或使用膜)和过滤(例如纳米过滤)中的一种或多种。例如,作为防止包含单价乳酸盐的水性介质中碱土金属含量过高的安全措施,可以在电渗析之前进行离子交换步骤以降低其中的碱土金属含量。

[0042] 然而,在一些实施方案中,本文所述的方法有利地不需要这样的额外处理,尤其是

当通过发酵提供乳酸盐并且在发酵过程中添加镁碱以提供乳酸镁发酵液时。特别是,已经发现在发酵过程中使用镁碱进行中和(如上所述,以合适的结晶形式提供乳酸镁)不需要进一步的纯化步骤,这些步骤通常是从用于水裂解电渗析的进料中去除发酵衍生物(如糖、蛋白质和氨基酸)所需的。这有利地降低了通常与这种电渗析过程相关的复杂性、功率需求和成本。

[0043] 然后对包含单价乳酸盐的水性介质进行水裂解电渗析。

[0044] 如上所述,来自步骤d)的包含水溶性单价乳酸盐的水性介质具有大于30wt.%且至多45wt.%,特别是大于32wt.%的水溶性单价乳酸盐浓度。这是在经受电渗析(进料溶液)的水性介质中的初始浓度。单价乳酸盐的浓度可以优选为至多40wt. %。在一个方面,初始浓度优选为32至38wt.%,甚至更优选为34至36wt.%,作为最优选的浓度,可以提及约35wt.%的初始浓度。

[0045] 取决于盐浓度,在盐交换反应之后,即在分离步骤c)之后获得的包含单价乳酸盐的水性介质可以直接用作电渗析的进料,或者如果需要,可以在水裂解电渗析之前进行稀释或浓缩以调节盐浓度。浓缩可以通过例如蒸发或常规电渗析来进行。浓缩可以优选通过蒸发(例如水的蒸发)来进行。当浓缩至单价乳酸盐浓度大于30wt.%时,通过蒸发浓缩可能是特别优选的。蒸发可以优选在具有机械蒸汽再压缩的蒸发器中进行。或者,也可以使用膜浓缩,或者蒸发和膜浓缩的组合。

[0046] 从较高的单价乳酸盐浓度开始(例如大于至少30wt%)水裂解电渗析后获得的所得溶液的乳酸浓度也将更高。

[0047] 例如,通过水裂解电渗析获得的第二溶液中的乳酸浓度可以为14wt.%至35wt. %。取决于操作条件,乳酸浓度优选为至少20wt.%,特别是至少22wt.%,更特别是至少25wt. %。优选的上限可以是30wt. %。在特定实施方案中,上限可为至多29wt. %、或28wt. %、或甚至27wt. %。25至30wt. %的范围通常被认为是优选的。

[0048] 当旨在分离乳酸时,这可能特别有利。在这种情况下,必须从体系中除去所有水。现在已经发现,以至少30wt. %、例如30至40wt. %范围内的单价乳酸盐的浓度开始,有利地允许在水裂解电渗析之前,例如在增加单价乳酸盐浓度的浓度调节步骤期间去除水。这是在不损害水裂解电渗析的性能的情况下实现的,或者,如下文更详细解释的,甚至同时改进了水裂解电渗析过程。

[0049] 在水裂解电渗析步骤之前去除水意味着在水裂解电渗析之后需要去除更少的水。这有利地导致改进的方法,因为从包含乳酸的溶液(例如在水裂解电渗析之后获得的溶液)中去除水比从单价乳酸盐溶液(例如在水裂解电渗析之前的起始溶液)中除去水更昂贵和麻烦。特别地,从乳酸溶液中去除水将具有更多与其相关的腐蚀问题,并且需要更昂贵的设备。

[0050] 因此,在本发明的几个方面中,在以本文所述的方法进行水裂解电渗析之前,将水性介质中单价乳酸盐的浓度调节到大于30wt.%且至多45wt. %包括除水步骤。水的去除可以优选地在具有机械蒸汽再压缩的蒸发器中进行。

[0051] 还发现单价乳酸盐的初始浓度在大于30wt.%且优选低于40wt. %的上述范围内导致水裂解电渗析步骤的性能提高。当单价乳酸盐是乳酸钾时,情况尤其如此。

[0052] 已经发现,从具有上述浓度的单价乳酸盐开始,水裂解电渗析可以进行到给定的

转化率(例如高达99摩尔%或高达98摩尔%),同时与使用更低浓度的单价乳酸盐溶液开始的相同转化程度相比,需要更少的能量。

[0053] 类似地,从具有上述浓度的单价乳酸盐开始,当从较低的单价乳酸盐浓度开始时,水裂解电渗析可以在与实现较低转化程度所需的相同量的能量的情况下进行至较高的转化程度。

[0054] 单价乳酸盐浓度高于40wt.%的起始溶液可能会对水裂解电渗析的电流效率产生不利影响。

[0055] 水性介质中单价乳酸盐的浓度可以通过本领域技术人员已知的方法来确定,例如通过使用电导率测量或电感耦合等离子体质谱分析,或诸如滴定或Brix(折射法)的方法。

[0056] 水裂解电渗析进行到40至99摩尔%的部分转化率。部分转化率可以优选为至少50摩尔%,特别是至少60摩尔%,更特别是至少70摩尔%,还更特别是至少80摩尔%,尤其是至少85摩尔%,或至少90摩尔%。部分转化率可以优选为至多98摩尔%。因此,在一个实施方案中,进行水裂解电渗析至90至98摩尔%,特别是90至95摩尔%的部分转化率。在其他实施方案中,水裂解电渗析可以进行到98至99摩尔%的转化率,特别是高于98摩尔%和至多99摩尔%。

[0057] 在该方法中,产生包含单价碱的第一溶液和包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液。

[0058] 40至99摩尔%的部分转化率意味着存在于进料溶液中的40至99摩尔%的单价乳酸盐转化为乳酸。这导致通过电渗析产生的第二溶液包含40至99摩尔%的乳酸,基于溶液中存在的乳酸和乳酸盐的总摩尔量。

[0059] 可以通过使用本领域技术人员已知的方法测量第二溶液的电导率来监测转化程度。

[0060] 除了进料溶液的转化水平和初始盐浓度之外,第二溶液的电导率将取决于电渗析过程的温度。进行电渗析的温度越高,功率消耗就越低。因此,选择工作温度以优化功率消耗,而不影响离子特异性渗透膜的性能和寿命。一般来说,可以提及25至80℃之间的值。传统上,水裂解电渗析在25℃至40℃之间的温度下进行。然而,可以在较高温度下进行电渗析,例如高于40℃,例如至少45℃,或至少50℃,例如60℃至80℃之间,以允许低功率消耗和热回收的可能性。

[0061] 本文所述的水裂解电渗析可以使用常规设备和常规方法进行。优选地,水裂解电渗析在设置有阳离子交换膜和双极膜的电渗析装置中进行。

[0062] 在一个实施方案中,水裂解电渗析池包括两隔室单元。将包含单价乳酸盐的水性介质引入盐/酸隔室(或进料隔室)中。单价阳离子通过阳离子交换膜从盐/酸隔室输送到碱隔室,以产生包含单价碱的第一溶液。同时, H^+ 离子被输送到盐/酸隔室以产生包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液。

[0063] 在另一个实施方案中,水裂解电渗析池包括三隔室单元,该三隔室单元包括盐隔室、碱隔室和酸隔室。将包含单价乳酸盐的水性介质引入盐隔室(或进料隔室)中。单价阳离子通过阳离子交换膜从盐隔室输送到碱隔室,以产生包含单价碱的第一溶液。同时,乳酸盐阴离子通过阴离子交换膜从盐隔室输送到酸隔室,以产生包含乳酸的第二溶液。当单价盐离子被输送到它们各自的隔室时, H^+ 和 OH^- 离子分别从双极膜输送到酸隔室和碱隔室。

[0064] 优选将水裂解电渗析应用于钠和钾的单价乳酸盐。使用乳酸铵时,必须注意控制

氢氧化铵产生的有毒氨的排放。

[0065] 钾的单价乳酸盐可能是特别优选的,因为已经发现乳酸钾通过比其他乳酸盐(例如乳酸钠)需要更低的能耗来进一步改善水裂解电渗析步骤。这可能是因为发现乳酸钾溶液比乳酸钠溶液具有更高的电导率。已在大于30wt.%至约45wt.%,特别是40wt.%,尤其是约35wt.%的浓度下确定乳酸钾溶液的最大电导率。不受任何理论的束缚,这种较高的电导率可以解释在使用乳酸钾时具有的较低的电压降和较低的能耗。当在本文所述的水裂解电渗析中使用该设备时,还发现乳酸钾溶液具有比例如乳酸钠溶液更低的粘度,这有利地导致压降降低和对泵送能量的要求降低。

[0066] 本文所述的方法还包括从由水裂解电渗析产生的包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液中回收乳酸。

[0067] 在几个实施方案中,通过水裂解电渗析产生的第二溶液被分离成乳酸和包含单价乳酸盐的溶液。分离可以通过气-液分离、液-液分离和固-液分离中的一种或多种来实现。离子交换方法,例如使用离子交换树脂,也可用于从由水裂解电渗析产生的第二溶液中回收乳酸。

[0068] 在一个实施方案中,通过气-液分离将乳酸与单价乳酸盐分离。

[0069] 气-液分离可以通过蒸馏或蒸发进行。蒸馏是优选的,因为它提供了酸与盐的基本完全分离。可以在蒸馏之前将包含乳酸和单价乳酸盐的溶液浓缩。蒸馏优选在真空蒸馏单元中进行。发现真空蒸馏特别适合于在通过进行如本文所述的部分转化的水裂解电渗析获得乳酸和乳酸盐的混合物并且在发酵中使用镁碱进行中和的情况下将乳酸与乳酸盐分离。

[0070] 用于浓缩和真空蒸馏的合适的方法和/或设备描述于WO 01/38283中。蒸馏方法可包括两个或更多个蒸馏步骤,第一蒸馏步骤优选在80至150℃、优选100至140℃的温度和40至250毫巴、优选50至150毫巴的压力下进行,并且第二蒸馏步骤优选在80至200℃、优选100至200℃的温度和0.01至50毫巴、优选0.1至20毫巴的压力下进行。

[0071] 第一蒸馏步骤可以包括一个或多个膜蒸发器与蒸馏柱的组合,并且用于尽可能高地浓缩乳酸/乳酸盐产物流的目的。

[0072] 第二蒸馏步骤还可包括一个或多个膜蒸发器与一个或多个蒸馏单元的组合。在第二蒸馏步骤中,优选在真空下蒸馏第一蒸馏步骤的产物中的大部分乳酸,形成包含大部分乳酸的塔顶馏分和包含单价乳酸盐的蒸馏残留物(塔底馏分)。第二蒸馏步骤可以在一个或多个具有内部冷凝器的短程蒸馏(SPD)装置中进行。然而,为了减少杂质飞溅到冷凝乳酸中造成的污染,即为了使蒸馏乳酸产物中的碱金属含量最小化,上述WO 01/38283的图5A和5B中所述的真空蒸馏单元(参见第10页第17行至第11页第7行)的使用是优选的,因为这种特定的设置防止发生任何飞溅。优选地,第二蒸馏步骤包括膜蒸发器(优选降膜、刮膜或薄膜蒸发器),其位于蒸发器的塔底,直接与真空蒸馏单元连接,或通过特定的U形连接件连接至真空蒸馏单元,真空蒸馏单元包括填料和优选的冷却装置,使得其可以在回流下操作。在膜蒸发器中,乳酸进入气相,然后通过塔底的连接件进入真空蒸馏,随后进行蒸馏。

[0073] 进一步优选的是,来自第一蒸馏步骤的产物(第一塔底馏分)在其经历第二蒸馏步骤之前经历调节(conditioning)步骤(所谓的“预闪蒸”),该调节步骤中的压力优选为与第二次蒸馏中使用的相同。该优选实施方案的优点是在产物进行第二蒸馏步骤之前除去残留量的水和溶解的气体。预闪蒸的使用使得乳酸/单价乳酸盐含量增加,使得在第二蒸馏步骤

中可以获得更纯的乳酸产品并实现更稳定的操作。

[0074] 液-液分离可以包括萃取,并且为了从负载的溶剂中回收乳酸,可以包括反萃取或其他技术。液-液分离还可以包括过滤,例如超滤、微滤、纳滤、反渗透、倾析、扩散渗析或唐南渗析。

[0075] 固-液分离可以包括结晶步骤。例如,乳酸可以在静态结晶装置中通过分级结晶、通过悬浮结晶和/或通过洗涤柱结晶来结晶。然后可以通过过滤或离心将晶体与晶体溶液的液相分离。结晶可包括一个或多个浓缩步骤,例如水蒸发步骤、冷却步骤、晶种步骤和一个或多个洗涤步骤。固-液分离,特别是结晶,具有以下缺点:为了确保产品的高纯度,回收率通常较低。例如,在一些工艺中,第一次结晶后,乳酸的回收率约为46%,纯化系数为15至20,即结晶前后产物中杂质含量的比率。为了实现100至160之间的纯化系数,需要第二结晶步骤,然后总回收率降至22%。

[0076] 还可以通过离子交换处理从包含乳酸和单价乳酸盐的第二溶液中回收乳酸,其中通过使用例如离子交换树脂将第二溶液内残留的单价阳离子用质子代替。例如,当水裂解电渗析进行到例如至少90摩尔%,特别是至少95摩尔%,例如98至99摩尔%的高转化程度时,该方法可能特别适合。

[0077] 可以根据需要对分离后获得的包含单价乳酸盐的溶液进行处理。如果需要的话,可以将其再循环到该方法的较早步骤中,从而将其提供给水裂解电渗析。例如,可以将其至少部分地再循环到步骤b)、c)、d)和e)中的一个或多个中。该再循环步骤确保在水裂解电渗析过程中不会由于乳酸盐部分转化为乳酸而导致显著的产率损失。

[0078] 回收步骤f)后获得的乳酸产物可以是固体形式、液体形式或溶液形式,并且通常包含至少95wt.%的乳酸,优选至少97wt.%的乳酸,更优选至少99wt.%的乳酸,甚至更优选至少99.5wt.%的乳酸,最优选至少99.9wt.%的乳酸。因此,通过根据本发明一方面的方法获得的乳酸具有高纯度并且适合直接用于例如合成过程、食品应用和化妆品应用中。

[0079] 所获得的乳酸特别适合于制备丙交酯和/或聚乳酸,其中在乳酸的聚合过程中,杂质如乳酸盐的存在可能导致乳酸基团部分的不期望的外消旋化,从而导致质量较低的丙交酯或聚乳酸产物。一般来说,金属离子的量应低于5ppm。例如,乳酸中低至20ppm的硫化钠的存在对聚乳酸产品的光学纯度产生负面影响。

[0080] 本领域技术人员已知的任何常规方法都可以用于所述丙交酯和/或聚乳酸的制造,条件是含有乳酸的起始材料是通过本文所述的方法制备的。

[0081] 本文所述的方法有利地伴随着低功率消耗,并确保不产生或基本上不产生废物副产物。

[0082] 本发明的各方面通过以下实施例进一步说明,但不限于此或受其限制。

[0083] 实施例1:乳酸钠溶液的部分电渗析。

[0084] Electrocell电渗析模块(瑞典)配备有Fumatech FBM双极膜和Neosepta CMB阳离子交换膜。使用具有两个电极隔室和一个进料隔室的装置。双极膜和阳离子交换膜的膜面积为 0.01m^2 。第一隔室由阳极和双极膜的阳离子交换侧组成,第二进料隔室由双极膜的阴离子交换侧和阳离子交换膜组成,第三隔室由阳离子交换膜和阴极组成。将水中2wt.%的硫酸循环通过阳极隔室,以确保高电导率。

[0085] 将20wt.%的乳酸钠溶液作为进料循环通过中间隔室。将8wt.%的氢氧化钠溶液

循环通过阴极隔室,以确保阴极侧的高电导率,并收集产生的氢氧化钠。用蠕动泵将这三种溶液从500ml玻璃缓冲液中以250ml/min的速度在电渗析模块上循环。玻璃缓冲容器是双壁的,通过水浴将三个隔室的温度保持在40至60℃之间。硫酸、氢氧化钠为试剂级,Purac乳酸钠为高纯度食品级。

[0086] 电渗析实验是在恒定的7.5A直流电流下进行的。在实验中,通过阳离子交换膜去除钠,分批酸化模块进料隔室中的乳酸钠溶液,在阴极隔室中形成氢氧化钠,而双极膜产生的质子与原始乳酸根离子形成乳酸。

[0087] 实验持续约230分钟,此时乳酸全部转化。在实验开始时,乳酸钠溶液具有高电导率,电压相对恒定在9.5至10.5V。180分钟后,80%的乳酸钠转化为乳酸,残留钠含量为0.84wt.%,电压增加到12V。溶液的pH从6.0的初始pH降至3.1。210分钟后,转化率增加到94%,残留钠含量降低到0.25wt.%,电压增加到16V,pH降低到2.56。225分钟后,转化率增加到98%,残留钠含量减少到0.06wt.%,电压增加到22.4V,pH降低到2.56。在这些时间间隔中电压的快速增加是进料溶液的电导率逐渐降低的结果。这种电压增加导致转化残留乳酸钠的功率消耗迅速增加。这些结果表明,通过将电渗析进行至至多98%的部分转化率,可以获得经济的方法。

[0088] 然而,在不同的条件下,特别是当水性介质中单价乳酸盐的初始浓度为至少30wt.%或更高且至多40wt.%时,可以进行高达99wt.%的电渗析,同时仍然具有足够经济的整个过程。例如,在不进行真空蒸馏以分离乳酸并且选择其他方法来回收乳酸的方法中,例如使用离子交换树脂,可能会出现这种情况。当使用更高的起始浓度并且在电渗析之前进行部分水去除时,也可能是这种情况。在这种情况下,通过不进行真空蒸馏和/或通过在水裂解蒸发之前进行水蒸发而节省的能量可以补偿所需能量以达到高于98wt.%,例如高达99wt.%的转化率,并且仍然提供经济上可行的方法。

[0089] 在180至210分钟的时间间隔内,用基于电流和法拉第定律的理论质量流量和基于乳酸盐、乳酸和钠的分析数据的实际质量流量计算的电流效率为0.68。在210至225的时间间隔中,电流效率下降到0.64,并且在高于98%的转化率时,电流效率降至0.36或更低。这意味着在较高的转换率时,能量输入本身增加,但也意味着用于转化的电能消耗越来越少。

[0090] 实施例2.从乳酸和乳酸钠的溶液中蒸馏乳酸。

[0091] 通过将98.4克60wt.%食品级乳酸钠溶液添加到4310克49wt.%食品级乳酸溶液中来制备乳酸和乳酸钠的溶液。该溶液代表乳酸和乳酸钠的混合物,其在部分转化的电渗析后获得并通过蒸发水而浓缩。使用玻璃型实验室短程蒸馏 (SPD) 单元进一步浓缩该溶液,然后从中蒸馏出乳酸。

[0092] 使用的实验室SPD单元是UIC制造的玻璃型KDL4型单元。SPD单元本质上是一个双壁塔,可以用油浴将其加热至100℃以上。液体(即乳酸盐/乳酸进料溶液)可以通过用蠕动泵泵送而供给至SPD单元的顶部。SPD单元配备有顶部搅拌器和擦拭器,使得从顶部泵入的液体可以在SPD单元塔的内壁上产生液膜。SPD单元的顶部还连接真空系统,该系统包括玻璃柱(由-60℃的指形冷冻器通过双壁间接冷却)、油驱动的真空泵和带有真空仪表和压力阀的压力控制单元。通过施加真空和高温,可以从进料中蒸发相对高沸点的化合物,例如乳酸。然后,蒸发的乳酸可以在SPD单元中冷凝,该单元配备有内部冷凝器,由55℃的水冷却。乳酸可以收集在直接放置在SPD单元内部冷凝器下方的玻璃球中。未蒸发的进料部分可以

使用双壁SPD塔底部侧壁上的出口收集。未截留在SPD单元的内部冷凝器上的蒸汽会截留在用指形冷冻器操作的真空部分的玻璃柱中。

[0093] 首先将进料溶液导入SPD单元进行脱水。油温为120℃,真空压力为100毫巴,进料速度为10ml/min。SPD单元的内部冷凝器使用自来水运行。收集336g乳酸和乳酸钠的脱水混合物馏分,并立即再次通过SPD单元。现在油温为130℃,真空压力为6毫巴,进料流速为15ml/min,SPD单元的内部冷凝器冷却至55℃。在该第二SPD步骤中,至少一半的进料被蒸馏并作为纯化的乳酸回收,乳酸的总回收率为65%(基于原始进料中存在的乳酸总重量)。第二步中SPD单元的进料含有5500至6000ppm的钠,而乳酸产品仅含有112ppm的钠,即纯化系数约为49至54。因此,可以使用短程蒸馏 (SPD) 单元从乳酸和乳酸钠的原始混合物中以纯的形式回收大部分乳酸。

[0094] 实施例3乳酸钾溶液的部分电渗析。

[0095] 在分批实验中,使用具有双极和阳离子膜的多个槽对的中试电渗析单元从模型乳酸钾溶液制备乳酸。乳酸钾溶液是由食品级60wt.%乳酸钾溶液(Purac公司生产的PURASAL®HiPure P)加水稀释至34wt.%的乳酸钾浓度后得到的。

[0096] 在分批模式中,在所述中试电渗析单元中,通过水裂解电渗析将20kg 34wt.%的乳酸钾溶液转化为乳酸。实验持续76分钟,之后获得88摩尔%的转化率。所得溶液的乳酸浓度为26wt.%且残留的乳酸钾浓度为2.0wt.%。在实验的前70分钟内,平均电压约为42V,在最后6分钟内,电压升至49V,表明在较高的转化率下能耗增加。平均电流效率为0.78。

[0097] 该实验说明了34wt.%单价乳酸盐溶液作为起始溶液通过水裂解电渗析获得乳酸的适用性。此外,从34wt.%的单价乳酸盐浓度开始产生27wt.%的乳酸溶液,其比从较低浓度的单价乳酸盐开始时获得的溶液更浓(例如,当从21至23wt.%的单价乳酸盐溶液开始时,通常可以获得17wt.%的乳酸溶液)。这意味着在起始单价乳酸盐溶液的浓度相对较低(例如低于30wt.%、低于25wt.%或甚至低于10wt.%)的方法中,可以优选在电渗析之前除去水,以从更高的单价乳酸盐浓度开始,例如至少30wt.%或更高的浓度(如本实施例中的34wt.%的乳酸钾溶液)。因此,在进行水裂解电渗析之后需要去除的水更少。当例如单价乳酸盐来源于发酵过程时可能是这种情况。

[0098] 根据所进行的实验和单价乳酸盐溶液的理论电导率(数据和理论模型,未显示),已经发现,如果将乳酸钾溶液的水裂解电渗析与类似条件下乳酸钠溶液的水裂解电渗析进行比较,当从乳酸钠溶液开始时,由于溶液的导电率而导致能耗的增加更大(图1)。这意味着在相同的条件下,与使用乳酸钠溶液相比,使用乳酸钾溶液可以实现更低的能耗。此外,从图1可以发现,当在30wt.%至40wt.%(图1),特别是高于30wt.%以及至多40wt.%的浓度下工作时,乳酸钾具有最佳的低能耗。

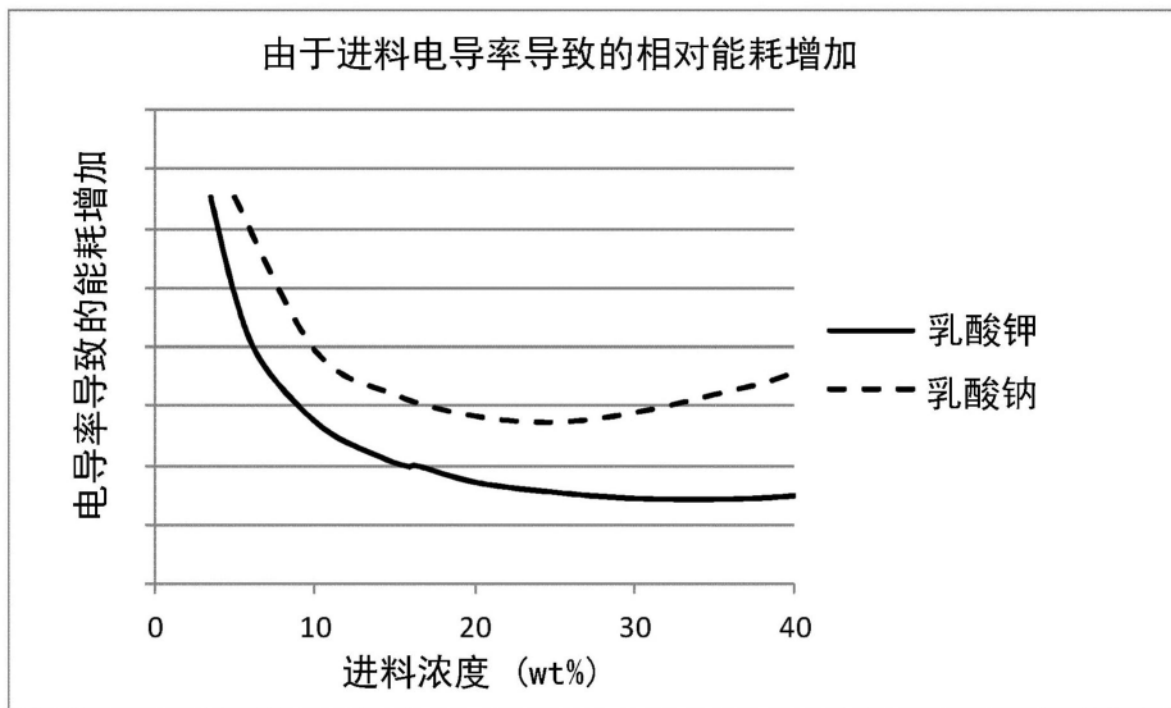


图1.经浓缩的单价乳酸盐溶液的水裂解电渗析的能量分布图。