

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **024181**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.08.31

(21) Номер заявки
201491113

(22) Дата подачи заявки
2012.12.21

(51) Int. Cl. **C07C 51/48** (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
C12P 7/00 (2006.01)

(54) ЭКСТРАКЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

(31) 11195691.8; 61/579,730

(32) 2011.12.23

(33) EP; US

(43) 2014.11.28

(86) PCT/EP2012/076696

(87) WO 2013/093028 2013.06.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПУРАК БИОКЕМ БВ (NL)

(72) Изобретатель:
**Де Хан Андрэ Баньер, Ван Крикен Ян,
Декич Живкович Тания (NL)**

(74) Представитель:
Поликарпов А.В. (RU)

(56) WO-A2-0017378
US-A-2710880
US-A-4698303
WO-A1-9503268
US-A-4275234

(57) Изобретение относится к способу извлечения молочной кислоты из водной смеси, включающему стадии обеспечения водной смеси, включающей молочную кислоту и по меньшей мере 5 мас.% растворенного хлорида магния исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси; экстракции молочной кислоты из водной смеси в первую органическую жидкость, включающую органический растворитель, выбранный из группы, состоящей из C5+ кетонов, диэтилового простого эфира и метил-трет-бутилового простого эфира, в результате чего получают органический раствор молочной кислоты и водные жидкие отходы, включающие хлорид магния; и экстракции молочной кислоты из органического раствора молочной кислоты в водную жидкость, в результате чего получают водный раствор молочной кислоты и вторую органическую жидкость. Способ по изобретению позволяет обеспечить объединенную стадию очистки и концентрирования для питающих растворов молочной кислоты.

B1**024181****024181****B1**

Изобретение относится к способу получения раствора молочной кислоты с использованием экстракции.

Извлечение молочной кислоты из водной смеси, включающей примеси, такие как соли, может быть затруднительным. Молочную кислоту можно получить посредством ферментации источника углерода, такого как углеводы или глицерин, с помощью микроорганизмов. В таком процессе ферментации источник углевода обычно ферментируют с помощью микроорганизмов с образованием молочной кислоты. Жидкость, в которой ферментируют источник углевода, называют ферментационным бульоном или ферментационной средой. Образование молочной кислоты в ходе ферментации приводит к снижению pH ферментационного бульона. Поскольку такое снижение pH может вредить процессам метаболизма микроорганизмов, в обычной практике в ферментационную среду добавляют нейтрализующий агент, т.е. основание, чтобы нейтрализовать pH. В результате, молочная кислота, полученная в ферментационной среде, обычно присутствует в форме соли молочной кислоты. Хотя существуют микроорганизмы, которые до некоторой степени устойчивы к кислотным средам, так что ферментацию можно проводить при низком pH (например, при pH равном 3), даже в этих способах по меньшей мере часть молочной кислоты получают в виде соли молочной кислоты.

Для того чтобы извлечь молочную кислоту из ферментационного бульона после ферментации, требуется последующая обработка. При такой обработке соль молочной кислоты в ферментационном бульоне необходимо преобразовать в молочную кислоту. Также молочную кислоту (или лактат, если он не преобразован) необходимо выделить из ферментационного бульона. Поскольку ферментационный бульон содержит множество соединений, в том числе значительное количество биомассы (такой как микроорганизмы) и соль (образованную из нейтрализующего агента), извлечение и выделение молочной кислоты может представлять собой довольно сложный процесс, обычно требующий множества технологических стадий и ведущий к образованию отходов, в частности отходов солей.

В WO 95/03268 описан способ извлечения органической кислоты из ферментационного бульона путем осветления бульона, чтобы удалить, по меньшей мере, существенную часть примесей в нем, с получением осветленного сырья; подкисление осветленного сырья путем добавления количества неорганической кислоты, эффективного для снижения pH сырья до значения от примерно 1,0 до примерно 4,5, с получением подкисленного сырья, которое является существенно насыщенным в отношении по меньшей мере одного электролита, выбранного из группы, состоящей из MHSO_4 , M_2SO_4 , M_3PO_4 , M_2HPO_4 , MH_2PO_4 и MNO_3 , где M выбран из группы, состоящей из Na, NH_4 и K; экстракцию подкисленного сырья экстракционной смесью, которая включает: (a) воду, (b) неорганическую кислоту, в количестве, эффективном для поддержания pH сырья от примерно 1,0 до примерно 4,5, и (c) кислородсодержащий растворитель, который имеет ограниченную смешиваемость с водой. В результате экстракции получают экстракт растворителя и первый очищенный продукт. Экстракт растворителя подвергают обратной экстракции водной жидкостью, посредством чего получают обогащенный органической кислотой водный экстракт и обедненный органической кислотой очищенный растворитель.

В WO 00/17378 описано получение молочной кислоты посредством ферментации, регулирования pH с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$, добавления HCl и экстракции растворителем, выбранным из аминов, спиртов и простых эфиров, предпочтительно изоамиловым спиртом, диизопропиловым простым эфиром и Alamine 336. Растворитель, содержащий молочную кислоту, затем приводят в контакт с водой с образованием раствора молочной кислоты, который обрабатывают дополнительно.

В CN 101979368 описана экстракция кислоты из раствора, содержащего соль. Соль может представлять собой хлорид натрия. Экстрагент представляет собой метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, ацетон, этиленгликоль, диэтиловый простой эфир, метилацетат или этилацетат.

В JP8-337552 описано превращение соли кислоты в кислоту с использованием серной кислоты или HCl. Кислота может представлять собой, например, молочную кислоту. Экстракция происходит с помощью кислородсодержащего насыщенного гетероциклического соединения, например тетрагидрофурана.

Со способами, описанными в вышеупомянутых документах, связаны различные проблемы. В частности, проблема, связанная с последовательностью экстракции, за которой следует обратная экстракция, состоит в образовании разбавленных жидкостей. В общем, когда соединение экстрагируют из воды с использованием органической жидкости и впоследствии экстрагируют из органической жидкости с использованием воды, концентрация соединения в полученной водной жидкости ниже, чем эта концентрация в исходной водной жидкости. Это, конечно, является недостатком, поскольку образуются разбавленные жидкости, которые требуют дополнительного концентрирования.

Поэтому в технике существует потребность в способе экстракции/обратной экстракции для молочной кислоты, который позволяет выделить молочную кислоту из солевого раствора, без образования более разбавленных кислотных растворов и без образования кристаллов соли. Настоящее изобретение обеспечивает такой способ.

Настоящее изобретение относится к способу извлечения молочной кислоты из водной смеси, включающему стадии:

обеспечения водной смеси, включающей молочную кислоту и по меньшей мере 5 мас.% растворен-

ного хлорида магния, исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси;

экстракции молочной кислоты из водной смеси в первую органическую жидкость, включающую органический растворитель, выбранный из группы, состоящей из C5+ кетонов, диэтилового простого эфира и метил-трет-бутилового простого эфира, в результате чего получают органический раствор молочной кислоты и водные жидкие отходы, включающие хлорид магния, и

экстракции молочной кислоты из органического раствора молочной кислоты в водную жидкость, в результате чего получают водный раствор молочной кислоты и вторую органическую жидкость.

Было обнаружено, что способ по изобретению, который отличается использованием определенной кислоты, а именно молочной кислоты, в сочетании с определенной солью, а именно хлоридом магния, в определенном количестве, а именно в количестве по меньшей мере 5 мас.% растворенного хлорида магния, в сочетании с определенным растворителем приводит к процессу, в котором концентрация молочной кислоты в водном растворе, получаемом после прямой экстракции и обратной экстракции, выше, чем в водной смеси перед экстракцией. Этот эффект концентрирования дает преимущество, например, когда водный раствор молочной кислоты, полученный после обратной экстракции, следует подвергать концентрированию, в случае чего экономят расходы на электроэнергию посредством испарения меньшего количества воды для получения определенной концентрации молочной кислоты. Другие преимущества настоящего изобретения станут очевидными из последующего описания.

Следует отметить, что в US 2710880 описано извлечение молочной кислоты из водного раствора с использованием в качестве растворителя смешивающегося с водой спирта или кетона, который предпочтительно содержит 3-4 атома углерода. Раствор содержит соль, которая предпочтительно представляет собой сульфат. Растворитель извлекают из экстракта посредством перегонки.

В GB 280969 описана экстракция молочной кислоты с использованием простого эфира или высшего спирта в присутствии растворимого сульфата, полученного из серной кислоты. В качестве альтернативных отмечены фосфорная кислота и щавелевая кислота.

Следует отметить, что в CN 101979368 описана экстракция кислоты из раствора, содержащего соль. Экстрагирующий агент представляет собой метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, ацетон, этиленгликоль, диэтиловый простой эфир, метилацетат или этилацетат.

В JP8-337552 описано превращение соли кислоты в кислоту с последующей экстракцией, которая происходит с помощью кислородсодержащего насыщенного гетероциклического растворителя.

В GB 173479 описано взаимодействие лактата магния с подходящей кислотой с последующей экстракцией. Обработку кислотой выполняют с использованием серной кислоты; экстракцию выполняют с использованием ацетона или простого эфира, способного растворять молочную кислоту. Растворитель удаляют посредством выпаривания или перегонки.

Ни в одном из обсуждаемых выше цитируемых документов не раскрыт процесс обратной экстракции. Следовательно, эти документы не имеют отношения к настоящему изобретению.

Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что один или более приведенных ниже эффектов могут происходить в способе экстракции по изобретению.

Возможно, присутствие хлорида магния в водной смеси улучшает экстракцию молочной кислоты из водной смеси в первую органическую жидкость. Это вносит вклад в эффект концентрирования, описанный выше. Во-вторых, возможно растворенный хлорид магния снижает растворимость органического растворителя в воде. В частности, при более высоких концентрациях растворенного хлорида магния возможно меньшее количество растворителя (такого как, например, МИБК (метилизобутилкетон)) растворяется в водной смеси. Этот эффект может проявляться сильнее при более высоких температурах, в частности при температуре от 20 до 100°C. Соответственно прямую и/или обратную экстракцию предпочтительно выполняют при температуре по меньшей мере 25°C, предпочтительно по меньшей мере 30°C, более предпочтительно по меньшей мере 40°C. Предполагается, что этот эффект распространяется на кетоны и простые эфиры в целом. Более низкая растворимость органической жидкости в воде приводит к потокам более высокой чистоты, и меньше растворителя теряется как в прямой, так и в обратной экстракции, и таким образом, это может привести к более эффективному способу. Напротив, растворимость воды в спирте и растворимость спирта в воде увеличивается при увеличении температуры в температурном диапазоне от 25 до 100°C.

В-третьих, растворимость воды в органическом растворителе в ходе экстракции может также быть снижена присутствием растворенного хлорида магния.

В-четвертых, было обнаружено, что растворенный хлорид магния может подавлять образование эмульсии и посредством этого усиливать фазовое разделение между водной и органической жидкостью. Это особенно дает преимущество, когда водная смесь включает следы биомассы. Биомасса, поступающая из процесса ферментации, обычно включает соединения, которые могут действовать как поверхностно-активные вещества. Следовательно, когда водную смесь, содержащую биомассу, приводят в контакт с органическим растворителем, обычно образуется эмульсия. Такое образование эмульсии является нежелательным, поскольку это может нарушить процесс экстракции и разделение фаз.

Другие предпочтительные воплощения настоящего изобретения описаны ниже.

На чертеже показано схематическое представление воплощения настоящего изобретения. На чер-

теже (1) представляет собой исходную водную смесь, которая, когда ее подают в реактор (2) экстракции, контактирует с органической жидкостью (3). Поток (4), который включает карбоновую кислоту в органической жидкости, выпускают из реактора (2) экстракции. Водные жидкие отходы (5) также выпускают из реактора (2) экстракции. Поток (4), включающий карбоновую кислоту в органической жидкости, направляют в реактор (6) обратной экстракции, где его приводят в контакт с водной жидкостью, подаваемой через линию (7). Продукт - водный раствор карбоновой кислоты - выпускают через линию (8). Органическую жидкость выпускают через линию (9) и направляют рециклом в реактор (2) экстракции через линию (3), при необходимости, после промежуточных стадий очистки (не показаны).

Термин "экстракция", как его используют в данном описании, относится к экстракции жидкость-жидкость, также известной как экстракция растворителем. Экстракция растворителем представляет собой способ экстракции, основанный на разнице растворимости соединения в двух разных жидкостях, т.е. в настоящем случае растворимости молочной кислоты в воде (присутствующей в водной смеси и водной жидкости) относительно растворимости молочной кислоты в органическом растворителе (присутствующем в органической жидкости). Прямая экстракция представляет собой процесс, при котором извлекаемое соединение экстрагируют из водной смеси в органическую жидкость. Обратная экстракция представляет собой процесс, при котором извлекаемое соединение экстрагируют из органической жидкости в водную жидкость.

Термин "растворимость", как его используют в данном описании, относится к максимальному массовому количеству соединения, которое может быть растворено в определенном количестве водной смеси при определенной температуре.

Прямая экстракция и обратная экстракция, как используют в способе по изобретению, основаны на разнице растворимости молочной кислоты в воде и органическом растворителе при разных температурах. Растворимость соединения в одном растворителе относительно другого растворителя может быть выражена коэффициентом распределения (КР). Этот коэффициент показывает, как соединение распределяется в водной фазе (например, водной смеси) и органической фазе (например, органической жидкости) в двухфазной системе при равновесии. Коэффициент распределения может быть определен как отношение концентрации молочной кислоты, растворенной в органической фазе ($[\text{молочная кислота}]_{\text{органическая}}$) к концентрации молочной кислоты, растворенной в воде ($[\text{молочная кислота}]_{\text{водная}}$), при условии, что две фазы находятся в равновесии

$$K_R = \frac{[\text{молочная кислота}]_{\text{органическая}}}{[\text{молочная кислота}]_{\text{водная}}} \quad (1)$$

Из формулы (1) можно заключить, что чем выше коэффициент распределения, тем больше молочной кислоты растворится в органической фазе.

Коэффициент распределения зависит от множества параметров, включая температуру и конкретный состав органической и водной фазы. Например, концентрация растворенного хлорида магния в водной смеси и тип используемого растворителя влияют на коэффициент распределения. В ходе прямой экстракции предпочтительно молочная кислота должна лучше растворяться в органическом растворителе, чем в воде. Соответственно коэффициент распределения при прямой экстракции должен быть насколько возможно большим. В частности, высокий коэффициент распределения в ходе прямой экстракции является предпочтительным, поскольку какое-либо количество молочной кислоты, все же присутствующей в жидких отходах, непосредственно приводит к снижению общего выхода молочной кислоты, в случае, когда такие жидкие отходы нельзя переработать и/или подать рециклом обратно в процесс или использовать для других целей, и их необходимо утилизировать. Когда коэффициент распределения в ходе прямой экстракции является высоким, теряется относительно небольшое количество молочной кислоты, поскольку большая часть молочной кислоты растворяется в органической жидкости.

Предпочтительно, чтобы КР при прямой экстракции, также обозначаемый $D_{\text{пр}}$, составлял по меньшей мере 0,1, в частности более предпочтительно по меньшей мере 0,4, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,8.

При обратной экстракции справедливо противоположное. Предпочтительно, чтобы молочная кислота растворялась лучше в водной фазе, чем в органической жидкости. Предпочтительно, чтобы КР при обратной экстракции, также обозначаемый $D_{\text{об}}$, составлял не более 0,5, более предпочтительно не более 0,3, еще более предпочтительно не более 0,1.

Если коэффициент распределения прямой экстракции выше, чем коэффициент распределения обратной экстракции, это способствует эффекту концентрирования, при котором водный раствор молочной кислоты, полученный после обратной экстракции, имеет более высокую концентрацию молочной кислоты, чем водная смесь, используемая в качестве исходного материала в прямой экстракции. Предпочтительно, чтобы отношение $D_{\text{пр}}:D_{\text{об}}$ составляло по меньшей мере 1,1, более предпочтительно, по меньшей мере 2. Как правило, отношение $D_{\text{пр}}$ к $D_{\text{об}}$ составляет не более 10. Диапазон от 2 до 5 может быть предпочтительным.

Способ по изобретению включает стадию обеспечения водной смеси, включающей молочную кислоту и растворенный хлорид магния. Водная смесь представляет собой смесь, предназначенную для экстракции органической жидкостью.

Водная смесь предпочтительно является водным раствором, поскольку экстракцию можно легче осуществлять, когда отсутствует твердое вещество. Такой раствор можно назвать питающим водным раствором. Тем не менее, присутствие твердого вещества в водной смеси возможно до определенного предела в зависимости от используемого оборудования, как очевидно специалисту в данной области техники. Следовательно, водная смесь также может быть суспензией. Примерами твердого вещества, которое может присутствовать в такой суспензии, являются молочная кислота в твердой форме, нерастворенный хлорид магния и нерастворимые примеси.

Содержание молочной кислоты в водной смеси предпочтительно является насколько возможно высоким. Например, водная смесь может содержать по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 мас.% молочной кислоты исходя из общей массы водной смеси. Значения по меньшей мере 20 мас.%, более конкретно по меньшей мере 25 мас.%, могут быть особенно предпочтительны. Вода, присутствующая в водной смеси, может быть насыщена молочной кислотой.

В одном воплощении водная смесь имеет pH 2 или ниже, обычно pH ниже 1, например pH от 0 до 1. Предпочтительно pH является относительно низким, чтобы обеспечить присутствие молочной кислоты в смеси в кислой форме, что предоставляет возможность проводить экстракцию.

Водная смесь может дополнительно включать примеси, в частности примеси, поступающие из процесса ферментации. Такие примеси могут быть растворимыми или не растворимыми в водной смеси. Примерами растворенных примесей являются сахара, белки и соли. Нерастворимая биомасса (например, микроорганизмы) и нерастворимые соли являются примерами нерастворимых примесей. Все эти примеси обычно могут присутствовать в ферментационном бульоне. Более подробно получение водной смеси описано ниже.

Водная смесь включает по меньшей мере 5 мас.% растворенного хлорида магния. Присутствие растворенного хлорида магния в водной смеси дает преимущество при экстракции, как описано выше. Растворенный хлорид магния, как используют этот термин в данном описании, относится к хлориду магния в его растворенном состоянии, т.е. в форме сольватированных ионов, в воде.

Водная смесь содержит по меньшей мере 5 мас.% растворенного хлорида магния. Чтобы повысить эффект изобретения, концентрация соли предпочтительно является относительно высокой. Может быть предпочтительно, чтобы концентрация соли составляла по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 20 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 25 мас.% растворенного хлорида магния. В зависимости от растворимости соли может быть возможно использование по меньшей мере 30 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 35 мас.% растворенного хлорида магния исходя из общей массы водной смеси (т.е. общей массы водной смеси, за исключением любого твердого вещества). Максимальное значение обычно определяется растворимостью хлорида магния, которая составляет примерно 45 мас.%.

Предпочтительно водную смесь концентрируют с получением насколько возможно высокой концентрации растворенного хлорида магния, т.е. близкой к растворимости хлорида магния, т.е. близкой к максимальному массовому количеству хлорида магния, которое может быть растворено в водной смеси, измеренному при температуре, при которой проводят прямую экстракцию. Хотя нерастворенный хлорид магния может присутствовать в водной смеси, это не является предпочтительным. Поэтому концентрация соли в водной смеси предпочтительно не выше, чем растворимость хлорида магния в водной смеси, чтобы предотвратить осаждение. Соответственно водная смесь предпочтительно содержит хлорид магния при концентрации в пределах 10 мас.%, предпочтительно в пределах 5 мас.% от растворимости хлорида магния в водной смеси.

Растворенный хлорид магния может поступать из реакции подкисления, при которой соли молочной кислоты взаимодействуют с соляной кислотой. Растворенный хлорид магния может также поступать при добавлении хлорида магния к водной смеси, чтобы повысить в ней концентрацию растворенного хлорида магния. Конечно, также возможны сочетания. Водную смесь предпочтительно приготавливают посредством подкисления лактата магния соляной кислотой, в результате чего образуют водную смесь, включающую молочную кислоту и хлорид магния. Стадию подкисления обычно проводят посредством приведения соли молочной кислоты в контакт с кислым раствором. Однако, в некоторых воплощениях также возможно приведение соли молочной кислоты в контакт с газообразным HCl.

Соль молочной кислоты может находиться в твердой и/или растворенной форме. В одном воплощении соль молочной кислоты обеспечивают в твердой форме. В этом случае стадию подкисления осуществляют посредством приведения соли молочной кислоты в контакт с кислотным раствором. Преимущество приготовления водной смеси из соли молочной кислоты в твердой форме состоит в том, что таким образом может быть получена очень высокая концентрация молочной кислоты, например по меньшей мере 15 мас.%, в частности по меньшей мере 25 мас.%, вплоть до, например, 50 мас.% или 40 мас.%.

Соль молочной кислоты также может находиться в растворенной форме, обычно в составе водного раствора. В этом случае стадию подкисления можно проводить посредством приведения соли молочной кислоты в контакт с кислотным раствором или кислым газом.

Стадии подкисления также можно подвергать смесь молочной кислоты и соли молочной кислоты. Такая смесь, например, может быть получена ферментацией при низком pH. Смесь может представлять собой, например, водную суспензию.

Кислота, используемая на стадии подкисления, обычно является сильной кислотой, такой как соляная кислота или серная кислота. С точки зрения требуемого присутствия по меньшей мере 5 мас.% хлорида магния, использование соляной кислоты является предпочтительным. В таком случае, получают водную смесь, включающую молочную кислоту и хлоридную соль. Например, подкисление с использованием HCl можно проводить посредством приведения соли молочной кислоты в контакт с водным раствором HCl или посредством приведения раствора или суспензии соли молочной кислоты в контакт с газообразным HCl.

Когда подкисление соли молочной кислоты проводят путем приведения ее в контакт с кислым раствором, он предпочтительно имеет несколько возможно высокую концентрацию кислоты. Такая высокая концентрация кислоты приводит к водной смеси с высокой концентрацией молочной кислоты, что является предпочтительным. Поэтому кислый раствор включает по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, а еще более предпочтительно по меньшей мере 20 мас.% кислоты исходя из общей массы кислого раствора. Подкисление обычно проводят с использованием избытка кислоты. Предпочтительно избыток является небольшим, так что полученная водная смесь не является сильно кислой, что может не быть предпочтительным с точки зрения дальнейшей обработки такой смеси. Например, избыток используемой кислоты может быть таким, что полученная водная смесь имеет pH 2 или ниже, предпочтительно pH составляет 0-1.

В случае использования кислого газа (например, газообразного HCl) подкисление можно проводить посредством приведения его в контакт с раствором или суспензией лактата. В частности, газообразный HCl можно продувать через раствор или суспензию. В случае использования газообразного HCl, HCl может поступать со стадии термического разложения, как описано выше.

Предпочтительно подкисление проводят при температуре 75°C или менее. При более высоких температурах становится неэкономичным приспособление оборудования к суровым условиям кислой среды при высоких температурах.

После подкисления твердый материал, если он присутствует, можно удалить из водной смеси, например, посредством фильтрования. Как описано выше, присутствие твердого материала в водной смеси нежелательно в течение экстракции. Водную смесь можно концентрировать после подкисления, перед экстракцией, вплоть до концентрации растворимости хлорида магния, в частности до требуемой концентрации растворенного хлорида магния. Конкретные значения для этой концентрации описаны выше.

В одном воплощении используют лактат магния, который поступает из процесса ферментации. Соответственно способ по изобретению может дополнительно включать стадию ферментации для получения молочной кислоты, причем указанный процесс ферментации включает стадию ферментации источника углерода, такого как углевод, посредством микроорганизмов в ферментационном бульоне с получением молочной кислоты и нейтрализации по меньшей мере части молочной кислоты посредством добавления основания, в частности магниевого основания, с получением магниевого соли молочной кислоты.

Способы ферментации для получения карбоновых кислот известны в данной области техники и не требуют дополнительного пояснения в данном описании. Специалист в данной области техники способен сделать выбор, на основании общих знаний, подходящего способа ферментации в зависимости от требуемой получаемой кислоты, источника углерода и доступных микроорганизмов.

Продуктом процесса ферментации является ферментационный бульон, который представляет собой водную жидкость, включающую карбоксилат магния, биомассу и возможные дополнительные компоненты, такие как примеси, например сахара, белки и соли.

Если требуется, ферментационный бульон можно подвергать стадии удаления биомассы, например стадии фильтрации, перед дальнейшей обработкой. Это обычно является предпочтительным для улучшения качества продукта.

Другой промежуточной стадией может быть отделение твердого продукта реакции, т.е. лактата магния, от ферментационного бульона, перед, после или одновременно с удалением биомассы и, возможно, обработка лактата магния на стадии промывки. В зависимости от концентрации лактата магния может выпадать в осадок в ферментационной среде. В одном воплощении твердый лактат магния отделяют от ферментационной среды, например, фильтрованием, и подвергают стадии подкисления, как описано выше.

Другой промежуточной стадией может быть обработка ферментационного бульона на стадии концентрирования для увеличения концентрации лактата магния в композиции перед подкислением. Эту стадию можно осуществлять перед, после или одновременно с удалением биомассы. Такая стадия может быть привлекательной для увеличения содержания твердого лактата магния, который затем можно отделить от ферментационного бульона, как описано выше, и подвергать обработке в виде твердого лактата магния в способе по изобретению.

При необходимости, можно проводить другие промежуточные стадии, например стадии очистки, как очевидно специалисту в данной области техники.

В способе по изобретению описанную выше водную смесь подвергают стадии экстракции посредством приведения ее в контакт с органической жидкостью, включающей органический растворитель, выбранный из группы, состоящей из C5+ кетонов, диэтилового простого эфира и метил-трет-бутилового простого эфира, в результате чего получают органический раствор молочной кислоты и водные жидкие отходы, включающие хлорид магния. При этой прямой экстракции молочную кислоту отделяют от примесей, присутствующих в водной смеси, посредством растворения ее в первой органической жидкости. Примеси остаются в водной смеси.

Предпочтительно органическая жидкость включает по меньшей мере 90 мас.% органического растворителя, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 99 мас.%. В одном воплощении органическая жидкость представляет собой органический растворитель. Обычно в первой органической жидкости может присутствовать небольшое количество воды, в частности, когда жидкость (частично) включает органический растворитель, подаваемый со стадии рецикла после экстракции. Органический растворитель выбирают из группы, состоящей из C5+ кетонов, диэтилового простого эфира и метил-трет-бутилового простого эфира. C5+ обозначает кетоны, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода. Было обнаружено, что определенные соединения в качестве растворителей показывают хорошие свойства в способе по изобретению, где они проявляют хороший эффект концентрирования. Выбор подходящего органического растворителя может способствовать установлению высокого коэффициента распределения в ходе прямой экстракции. В таком случае, только относительно небольшое количество молочной кислоты теряется в водных жидких отходах.

Как проиллюстрировано в примере 10 настоящей заявки, растворители согласно изобретению показывают хороший эффект концентрирования при экстракции молочной кислоты. В отличие от этого другие растворители, включая изоамиловый спирт, диизопропиловый простой эфир и триоктиламин (Alamine 336), отмеченные как предпочтительные растворители в WO 00/17378, не показывают эффект концентрирования. Это также относится к смеси 48% триоктиламина, 20% н-бутанола и 32% керосина, указанной в примере 8 WO 00/17378.

В настоящем изобретении предпочтительно использовать кетоны, в частности C₅-C₈ кетоны. Можно также использовать смеси. Использование C₉+ кетонов является менее предпочтительным, поскольку полагают, что эти соединения проявляют более низкий эффект концентрирования и могут привести к большему количеству примесей в конечном продукте. Было обнаружено, что использование метилизобутилкетона (МИБК) является особенно привлекательным, чтобы получить хороший эффект концентрирования. Кроме того, было обнаружено, что использование кетонов является предпочтительным, поскольку они являются стабильными в условиях способа, что заключается в том, что они не взаимодействуют или не разлагаются в существенной степени, приводя таким образом к получению незначительного количества примесей и обеспечивая возможность стабильного проведения технологического процесса.

Что касается простых эфиров, можно использовать диэтиловый простой эфир и метил-трет-бутиловый простой эфир. Однако, было обнаружено, что они менее предпочтительны, поскольку использование простых эфиров приводит к большей потере растворителя и к большему количеству примесей в конечном продукте.

Способ по изобретению не требует использования экстрагирующих агентов, таких как амины. Фактически, использование экстрагирующих агентов в органическом растворителе в общем является нежелательным. Экстрагирующий агент представляет собой соединение, образующее комплекс с экстрагируемым соединением (в данном случае с молочной кислотой). Однако, образование (в ходе прямой экстракции) и разрушение комплекса требует относительно большого количества энергии, так что требуется, чтобы разница между температурой прямой и обратной экстракции была больше, чем необходимо. Соответственно органическая жидкость предпочтительно не включает никаких или, по существу, никаких экстрагирующих агентов, в частности никаких или, по существу, никаких экстрагирующих агентов на основе аминов. Таким образом, молочную кислоту в способе по изобретению предпочтительно извлекают в своей естественной кислой форме, а не в форме соли или комплекса.

Предпочтительно органическая жидкость, по существу, не содержит аминов, простых эфиров и спиртов, что означает, что каждое из этих соединений, если они вообще присутствуют, присутствует в количестве менее 2 мас.%, предпочтительно менее 1 мас.%, более предпочтительно менее 0,5 мас.% исходя из массы органической жидкости.

Отношение количества органической жидкости к количеству водной смеси, используемое в прямой экстракции, определяют из следующих соображений. С одной стороны, если количество органической жидкости относительно велико, эффективность экстракции, выражаемая как процентное содержание кислоты в водной смеси, которое экстрагируют в органическую жидкость, является высокой. С другой стороны, если используют большое количество органической жидкости, эффект концентрирования снижается. Напротив, если количество органической жидкости относительно мало, эффект концентрирования улучшается, но эффективность экстракции снижается.

Коэффициент распределения (K_P), определенный выше, может обеспечить руководство в этом отношении. В одном воплощении количество органической жидкости, используемое в прямой экстракции, может составлять от 0,5 до 1,5 K_P от количества водной смеси. Использование органической жидкости в

количестве от 0,5 до 0,8 КР от количества водной смеси для прямой экстракции может быть предпочтительным, чтобы получить хороший эффект концентрирования. Однако, выход со стадии экстракции в данном случае может составлять менее 99%. Использование органической жидкости в количестве от 1,3 до 1,5 КР от количества водной смеси для прямой экстракции может привести к выходу экстракции свыше 99%, но обычно при этом менее отчетливо выражен эффект концентрирования. Использование органической жидкости в количестве от 0,8 до 1,3 КР, и в частности, от 1,0 до 1,2 КР от количества водной смеси для прямой экстракции является наиболее предпочтительным, поскольку в данном диапазоне могут быть получены как хороший эффект концентрирования, так и выход экстракции свыше 99%. Выход экстракции, как используют в данном описании, относится к массовому процентному содержанию молочной кислоты, которое экстрагируют в органическую жидкость в ходе прямой экстракции.

Прямую экстракцию обычно осуществляют посредством приведения водной смеси в контакт с первой органической жидкостью, в результате чего получают органический раствор молочной кислоты и водные жидкие отходы, включающие хлорид магния. Предпочтительно экстракция является противоточной экстракцией, т.е. контакт водной смеси и органической жидкости обеспечивают, используя встречные протоки. При такой схеме может быть получена очень эффективная экстракция молочной кислоты в органическую жидкость, в частности, в отношении выхода. Экстракцию предпочтительно осуществляют в экстракционной колонне. В случае, если используемый органический растворитель имеет более низкую плотность, чем вода (например, в случае МИБК), органический растворитель предпочтительно подают в нижнюю часть колонны, тогда как водную смесь подают сверху колонны. Следовательно, образуются две фазы: верхняя фаза, включающая органический растворитель, и нижняя фаза, включающая водную смесь. На границе раздела двух фаз скапливается любая биомасса и/или другие твердые вещества, присутствующие в водной смеси. Как описано выше, биомасса не вызывает образование эмульсии вследствие присутствия соли в водной смеси. При подаче органического растворителя в нижнюю часть колонны органический растворитель поднимается вверх через водную смесь, посредством чего экстрагируется молочная кислота и образуется органический раствор молочной кислоты. В нижней части колонны можно получить водные жидкие отходы обычно в форме водного солевого раствора, включающего хлорид магния.

Прямую экстракцию можно осуществлять при температуре 20-100°C, предпочтительно при температуре 30-80°C, например при температуре 40-60°C. Для достижения требуемой температуры для прямой экстракции водную смесь и/или органическую жидкость можно нагревать перед прямой экстракцией. Как описано выше, более высокие температуры в пределах диапазона от 20 до 100°C являются преимущественными в отношении снижения растворимости органического растворителя в воде. Кроме того, коэффициент распределения может увеличиваться с увеличением температуры и/или это может приводить к более сильному эффекту концентрирования. С точки зрения возможных коррозионных условий кислой водной смеси температура свыше 60°C может быть неблагоприятной. Однако, коррозии можно избежать, например, используя оборудование для экстракции из пластмассы или со стеклоэмалированным покрытием. Водные жидкие отходы, образовавшиеся при прямой экстракции, включают хлорид магния. Водные жидкие отходы обычно получают в форме водного солевого раствора, включающего хлорид магния. Этот раствор является относительно чистым, поскольку нерастворимые примеси обычно остаются на границе раздела вода/органическое вещество в ходе экстракции.

Для предотвращения потерь кислоты из системы предпочтительно, чтобы концентрация молочной кислоты в жидких отходах была насколько возможно низкой. В одном воплощении концентрация молочной кислоты в жидких отходах составляет менее 1 мас.%, в частности менее 0,5 мас.%, более конкретно менее 0,1 мас.%. Было обнаружено, что экстракция с использованием способа по изобретению позволяет получить такие очень низкие потери кислоты.

Для предотвращения потерь растворителя из системы и предотвращения проблем при дальнейшей обработке, в частности, когда используют стадию термического разложения, предпочтительно, чтобы концентрация растворителя в жидких отходах была насколько возможно низкой. В одном воплощении концентрация растворителя в жидких отходах составляет менее 1 мас.%, в частности менее 0,5 мас.%, более конкретно менее 0,2 мас.% и предпочтительно менее 0,1 мас.%. Было обнаружено, что экстракция с использованием способа по изобретению позволяет получить такие очень низкие потери растворителя.

Предпочтительно по меньшей мере 80% кислоты, присутствующей в системе, находится в органической фазе после прямой экстракции, в частности, по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 98%, еще более предпочтительно по меньшей мере 99%.

Предпочтительно по меньшей мере 90% хлорида магния, присутствующего в системе, находится в водных жидких отходах после прямой экстракции, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 98%, в частности по меньшей мере 99%.

Органический раствор молочной кислоты впоследствии подвергают стадии обратной экстракции. Возможно, органический раствор молочной кислоты, полученный посредством прямой экстракции, подвергают стадии промежуточной промывки для удаления каких-либо примесей, присутствующих в органическом растворе молочной кислоты. Такие примеси обычно поступают из водной смеси, например

ионы хлорида или металла. На такой стадии промывки органический раствор молочной кислоты приводят в контакт с промывочной жидкостью. Такая стадия позволяет снизить количество примесей, таких как ионы хлорида и/или металла, в конечном продукте, т.е. в водном растворе молочной кислоты. Удаление этих ионов может дополнительно предотвращать проблемы коррозии. Промывочная жидкость обычно представляет собой водную жидкость.

В одном воплощении часть водного раствора молочной кислоты, полученного в качестве продукта при обратной экстракции, используют в качестве промывочной жидкости. В этом воплощении небольшую часть, например 0,5-5 мас.%, в частности 0,5-2 мас.% всего готового водного раствора молочной кислоты, можно использовать для промывки. Промывочную жидкость затем можно подать рециклом обратно в водную смесь, где ее снова подвергают прямой экстракции. Необходимо следить в ходе промывки за тем, чтобы не удалить слишком много кислоты из органической жидкости, поскольку это отрицательно влияет на концентрацию карбоновой кислоты в конечном продукте. Специалист в данной области техники способен определить соответствующие условия промывки.

Органический раствор молочной кислоты, полученный при прямой экстракции, возможно после проведения промывки, подвергают обратной экстракции водной жидкостью, в результате чего получают водный раствор молочной кислоты и вторую органическую жидкость. Эту стадию здесь называют второй экстракцией или обратной экстракцией. В результате обратной экстракции получают водный раствор молочной кислоты, который имеет более высокую чистоту и, в частности, более низкое содержание солей, чем исходная водная смесь. Как поясняется выше, продукт - водный раствор молочной кислоты по настоящему изобретению обычно имеет более высокую концентрацию молочной кислоты, чем водная смесь.

Отношение количества водной жидкости к количеству органического раствора кислоты, используемое в обратной экстракции, определяют из следующих соображений. С одной стороны, если количество водной жидкости относительно высоко, эффективность экстракции, выражаемая как процентное содержание кислоты в органическом растворе кислоты, которое экстрагируют в водную жидкость, является более высоким. С другой стороны, если используют большое количество водной жидкости, то снижается эффект концентрирования. Напротив, если количество водной жидкости относительно низкое, эффект концентрирования улучшается, но эффективность экстракции снижается.

Подходящее значение отношения количества водной жидкости к количеству органического раствора кислоты, используемое в такой обратной экстракции, может быть получено исходя из коэффициента распределения (КР), определенного выше. В одном воплощении количество водной жидкости, используемое в обратной экстракции, составляет от 0,5 до 1,5 КР от количества органического раствора молочной кислоты. Эти отношения могут быть особенно важными в отношении эффекта концентрирования настоящего способа. Использование водной жидкости в количестве от 0,5 до 0,8 КР от количества органического раствора молочной кислоты для обратной экстракции может быть предпочтительным для получения хорошего эффекта концентрирования. Однако, выход стадии обратной экстракции может в данном случае составлять менее 99% выхода. Использование водной жидкости в количестве от 1,3 до 1,5 КР от количества органического раствора молочной кислоты для обратной экстракции может привести к выходу обратной экстракции свыше 99%, но обычно приводит к менее выраженному эффекту концентрирования. Использование количества водной жидкости от 0,8 до 1,3 КР, и в частности от 1,0 до 1,2 КР, от количества органического раствора молочной кислоты, является наиболее предпочтительным, поскольку может быть получен как хороший эффект концентрирования, так и выход экстракции свыше 99%. Выход обратной экстракции, как используют в данном описании, относится к массовому процентному содержанию молочной кислоты, которое экстрагируют в водную жидкость в ходе обратной экстракции.

Обратную экстракцию обычно осуществляют посредством приведения органического раствора молочной кислоты в контакт с водной жидкостью, в результате чего получают водный раствор молочной кислоты и вторую органическую жидкость. Водный раствор молочной кислоты является готовым раствором (продуктом). Если требуется, вторую органическую жидкость полностью или частично можно подавать рециклом на стадию прямой экстракции в качестве первой органической жидкости, возможно после проведения стадии очистки. Предпочтительно экстракция является экстракцией в противотоке. При такой схеме может быть получена высокоэффективная экстракция молочной кислоты в водную жидкость, в частности, в отношении выхода.

Экстракцию предпочтительно осуществляют в экстракционной колонне. В случае, если используемый органический растворитель имеет более низкую плотность, чем вода, водную жидкость предпочтительно подают сверху колонны, в то время как органический раствор молочной кислоты подают в нижнюю часть колонны. Следовательно, образуется две фазы: верхняя фаза, включающая органический растворитель, и нижняя фаза, включающая водную жидкость. При подаче водной жидкости сверху колонны она проходит вниз через органический раствор молочной кислоты, посредством чего экстрагируется молочная кислота и образуется водный раствор молочной кислоты. Затем водный раствор молочной кислоты можно извлекать из нижней части колонны.

Следует отметить, что предусматривалось испарение органического растворителя из органического

раствора молочной кислоты после прямой экстракции, в результате чего непосредственно получали молочную кислоту.

Однако, лучшие результаты были получены при использовании обратной экстракции согласно настоящему изобретению. Обратная экстракция приводит к меньшему содержанию примесей и большей энергетической эффективности способа.

Обратную экстракцию можно проводить при температуре 20-100°C, предпочтительно при температуре 80°C или ниже, более предпочтительно при температуре 60°C или ниже. Обратную экстракцию предпочтительно проводят при температуре выше 0°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 10°C, что связано с энергозатратами на охлаждение. Температуры, равные или близкие к температуре прямой экстракции, являются особенно предпочтительными для обратной экстракции. Это может обеспечить экономию энергии, поскольку требуется меньшее нагревание и/или охлаждение различных потоков в процессе экстракции. Соответственно в одном воплощении обратную экстракцию осуществляют при температуре, которая находится в пределах 10°C, например в пределах 5°C от температуры, при которой осуществляют прямую экстракцию. Использование сходной температуры при прямой и обратной экстракции в данном описании также называют изотермическими условиями. Прямую экстракцию и обратную экстракцию можно осуществлять приблизительно при той же температуре, например при разности температур между прямой и обратной экстракцией менее 5°C.

В одном воплощении экстракцию в органическую жидкость (прямую экстракцию) осуществляют при более низкой температуре, чем экстракцию в водную жидкость (обратную экстракцию). Такой способ экстракции также называют экстракцией с нормальным колебанием температуры. Температура в ходе обратной экстракции в данном случае составляет на 5-45°C, например на 10-20°C выше, чем температура при прямой экстракции. В другом воплощении экстракцию в органическую жидкость (прямую экстракцию) осуществляют при более высокой температуре, чем экстракцию в водную жидкость (обратную экстракцию). Такой способ экстракции можно назвать экстракцией с реверсивным колебанием температуры. При экстракции с реверсивным колебанием температуры стадию обратной экстракции можно в этом случае осуществлять при температуре, которая на 10-50°C или на 20-30°C ниже температуры, при которой осуществляют прямую экстракцию. Было обнаружено, что выполнение экстракции в режиме реверсивного колебания температуры может привести к повышенной концентрации кислоты в продукте.

В одном воплощении способа по изобретению органический раствор молочной кислоты приводят в термический контакт со второй органической жидкостью с использованием теплообменника. Это является преимуществом, когда прямую и обратную экстракцию осуществляют при различных температурах.

Водный раствор молочной кислоты, полученный после обратной экстракции, осуществляемой согласно настоящему изобретению, имеет более высокую концентрацию молочной кислоты, чем водная смесь, которую подают на прямую экстракцию. Это также проиллюстрировано в представленных ниже примерах.

Степень эффекта концентрирования способа по изобретению зависит, помимо прочего, от отношения количества органической жидкости к количеству водной смеси, используемого в прямой экстракции, отношения количества водной жидкости к количеству органического раствора молочной кислоты, используемого для обратной экстракции, температуры, при которой осуществляют стадии экстракции, типа используемой органической жидкости и количества растворенного хлорида магния, присутствующего в водной смеси. Кроме того, предпочтительно выбирать условия способа таким образом, чтобы получить высокий выход экстракции. В этом отношении предпочтительно массовое количество органической жидкости, используемой при прямой экстракции, составляет от 1,0 до 1,2 КР от массового количества водной смеси, тогда как массовое количество водной жидкости, используемой при обратной экстракции, составляет от 1,0 до 1,2 КР от массового количества органического раствора молочной кислоты. Еще более предпочтительно массовое количество органической жидкости, используемой в прямой экстракции, составляет от 1,1 до 1,2 КР от массового количества водной смеси, тогда как массовое количество водной жидкости, используемой при обратной экстракции, составляет от 1,1 до 1,2 КР от массового количества органического раствора молочной кислоты. Такие массовые отношения приводят к особенно хорошему эффекту концентрирования при дополнительном сочетании с температурой 50-60°C прямой экстракции и концентрацией хлорида магния по меньшей мере 10 мас.% исходя из общего количества воды и растворенного материала, присутствующего в водной смеси. Используемая органическая жидкость в данном случае предпочтительно представляет собой кетон, более предпочтительно МИБК. В данном случае обратную экстракцию предпочтительно осуществляют при температуре 20-60°C, более предпочтительно при температуре 50-60°C. Еще более лучший эффект концентрирования получают при использовании концентрации хлорида магния по меньшей мере 15 мас.% вместо по меньшей мере 10 мас.% исходя из общего количества воды и растворенного материала, присутствующего в водной смеси.

Таким образом, следующее сочетание параметров может привести к особенно хорошему эффекту концентрирования, и в то же время к хорошему выходу экстракции:

концентрация хлорида магния по меньшей мере 10 мас.% исходя из общего количества воды и растворенного материала, присутствующего в водной смеси;

температура прямой экстракции 30-60°C, в частности 50-60°C;

температура обратной экстракции 20-60°C;

массовое количество органической жидкости, используемой в прямой экстракции, от 1,1 до 1,2 КР от массового количества водной смеси;

массовое количество водной жидкости, используемой при обратной экстракции, от 1,1 до 1,2 КР от массового количества органического раствора молочной кислоты;

при этом органическая жидкость представляет собой C5+ кетон, предпочтительно C5-C8 кетон, более предпочтительно МИБК.

Вышеуказанное сочетание работает даже лучше при использовании концентрации хлорида магния по меньшей мере 15 мас.% исходя из общего количества воды и растворенного материала, присутствующего в водной смеси.

Общий выход способа по изобретению зависит как от выхода прямой экстракции, так и от выхода обратной экстракции.

Выход прямой экстракции может быть увеличен при выполнении прямой экстракции со встречными потоками (см. также выше). Такая экстракция в противотоке может быть проведена в одной или более емкостях (например, смесителе или отстойнике). Выход стадии экстракции может быть увеличен посредством увеличения размера и/или количества емкостей. Когда используют более чем одну емкость, их соединяют последовательно. В этом случае во второй или последующей емкости дополнительно проводят экстракцию из водной жидкости, полученной после экстракции в предшествующей емкости. Однако, предпочтительно прямую экстракцию осуществляют в одной емкости (например, экстракционной колонне), которая является достаточно большой для получения требуемого высокого выхода (обычно выше 99%). Например, в технике известны большие экстракционные колонны высотой 10-20 м. Специалист в данной области техники способен подобрать размер и/или количество емкостей для получения выхода 99% или более.

Выход обратной экстракции может быть увеличен таким же путем, как описано выше для прямой экстракции. В случае использования более одной емкости, во второй или последующей емкости дополнительно проводят экстракцию из органической жидкости, полученной после экстракции в предшествующей емкости.

Способ по изобретению может дополнительно включать стадию концентрирования продукта - водного раствора молочной кислоты посредством выпаривания воды. Воду, выпаренную на этой стадии, можно подавать рециклом для повторного использования в качестве водной жидкости при обратной экстракции. Продукт - водный раствор молочной кислоты может включать небольшое количество органического растворителя, и остаток от стадии экстракции, если присутствует, составляет, например, порядка 0,1-3 мас.% относительно общего количества водного раствора молочной кислоты. Когда осуществляют стадию выпаривания, органический растворитель также обычно испаряется на стадии концентрирования часто в большем количестве благодаря эффекту отпарки водой.

Как отмечено выше, вторую органическую жидкость, полученную при обратной экстракции, можно подавать рециклом при повторном использовании ее в качестве первой органической жидкости в прямой экстракции.

В одном воплощении способ по изобретению включает стадию, на которой водные жидкие отходы, содержащие хлорид магния, полученные при прямой экстракции, подвергают термическому разложению при температуре по меньшей мере 300°C, в результате чего образуется оксид магния и HCl. На этой стадии соль хлорида подвергают гидролизу при нагревании с образованием оксида магния и HCl, и эти соединения можно подавать рециклом на другие стадии способа получения молочной кислоты. Например, оксид магния можно использовать в процессе ферментации, например, в качестве нейтрализующего агента или в качестве его предшественника. Для этой цели оксид магния можно приводить в контакт с водой с получением суспензии гидроксида магния. Кроме того, HCl можно использовать для подкисления лактата магния, полученного в процессе ферментации. HCl обычно растворяют в воде в течение или после термического разложения, в результате чего получают раствор HCl. Таким образом, стадия термического разложения обеспечивает способ, в котором отходы материалов подают рециклом, и следовательно, получают относительно небольшое количество отходов.

Способ по изобретению предпочтительно представляет собой непрерывный способ. Однако, его можно также осуществлять периодическим образом.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано представленными ниже примерами, которые не ограничивают область защиты изобретения.

Пример 1. Экстракция молочной кислоты при отсутствии растворенной соли - сравнительный.

Питающий раствор молочной кислоты приготавливали путем добавления 304 г кристаллической молочной кислоты к 745 г воды и смешивания до полного растворения. Таким образом приготовленный питающий раствор содержал 29 мас.% молочной кислоты.

При прямой экстракции 101 г МИБК добавляли к 1000 г питающего раствора молочной кислоты (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и слой МИБК, обогащенный молоч-

ной кислотой, отделяли от обедненного молочной кислотой водного раствора.

При обратной экстракции 5,2 г воды добавляли к 53 г этого слоя МИБК, обогащенного молочной кислотой (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и отбирали образец из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 19,4 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что экстракция, проводимая без растворенного хлорида магния, который используют в настоящем изобретении, снижает концентрацию молочной кислоты от 29 мас.% в питающем растворе до 19,4 мас.% в готовом водном растворе.

Пример 2. Экстракция молочной кислоты в присутствии растворенной соли.

Питающий раствор молочной кислоты (водную смесь) приготавливали путем добавления гексагидрата хлорида магния (790 г) к раствору 700 г кристаллической молочной кислоты в 924 г воды и смешивания до полного растворения. Таким образом, приготовленный питающий раствор содержал 29 мас.% молочной кислоты и 15,3 мас.% хлорида магния.

При прямой экстракции 100 г МИБК добавляли к 1000 г питающего раствора молочной кислоты (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и слой МИБК, обогащенный молочной кислотой, отделяли от обедненного молочной кислотой водного раствора. При обратной экстракции 4,7 г воды добавляли к 46,9 г этого слоя МИБК, обогащенного молочной кислотой (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и отбирали образец из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 34,8 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что присутствие растворенной соли хлорида магния при прямой экстракции увеличивает концентрацию молочной кислоты от 29 мас.% в питающем растворе до 34,8 мас.% в водном растворе после обратной экстракции.

В том случае, если раствор подвергали бы стадии выпаривания после экстракции, повышенная концентрация молочной кислоты в водном растворе из обратной экстракции таким образом позволила бы снизить в два раза количество воды, требуемое для выпаривания из продукта - молочной кислоты, по сравнению с водным раствором, полученным после обратной экстракции из питающего раствора, не содержащего растворенного хлорида магния, по примеру 1.

Пример 3. Экстракция молочной кислоты при нормальном колебании температуры.

При прямой экстракции 100 г МИБК добавляли к 1000 г питающего раствора молочной кислоты (массовое отношение 1:10), полученного как в примере 2 выше. Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и слой МИБК, обогащенный молочной кислотой, отделяли от обедненного молочной кислотой водного раствора. При обратной экстракции 6,9 г воды добавляли к 67,2 г этого слоя МИБК, обогащенного молочной кислотой (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 60°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и отбирали образец из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 36,2 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что применение сочетания растворенного хлорида магния и более высокой температуры при обратной экстракции приводит к повышенной концентрации молочной кислоты, составляющей 36,2 мас.% в водном растворе после обратной экстракции, по сравнению с изотермическими условиями, применяемыми в примере 2.

Можно сделать вывод, что использование повышенной температуры при обратной экстракции является эффективным средством для дополнительного концентрирования молочной кислоты в ходе экстракции.

Пример 4. Экстракция молочной кислоты при реверсивном колебании температуры.

При прямой экстракции 100 г МИБК добавляли к 997 г питающего раствора молочной кислоты (массовое отношение 1:10), полученного как в примере 2. Полученную двухфазную систему перемешивали при 60°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и слой МИБК, обогащенный молочной кислотой, отделяли от обедненного молочной кислотой водного раствора. При обратной экстракции 5,8 г воды добавляли к 58 г этого слоя МИБК, обогащенного молочной кислотой (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 20°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого

перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и отбирали образец из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 37,1 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что применение сочетания растворенного хлорида магния и более высокой температуры при прямой экстракции приводит к повышенной концентрации молочной кислоты, составляющей 37,1 мас.% в водном растворе после обратной экстракции, по сравнению с изотермическими условиями, применяемыми в примере 2.

Можно сделать вывод, что использование повышенной температуры при прямой экстракции является эффективным средством для дополнительного концентрирования молочной кислоты в ходе экстракции.

Пример 5. Экстракция молочной кислоты при повышенной температуре.

При прямой экстракции 100 г МИБК добавляли к 996 г питающего раствора молочной кислоты (массовое отношение 1:10), полученного как в примере 2. Полученную двухфазную систему перемешивали при 60°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и слой МИБК, обогащенный молочной кислотой, отделяли от обедненного молочной кислотой водного раствора. При обратной экстракции 6,2 г воды добавляли к 63 г этого слоя МИБК, обогащенного молочной кислотой (массовое отношение 1:10). Полученную двухфазную систему перемешивали при 60°C в течение 30 мин с достаточной скоростью, чтобы обеспечить хорошее диспергирование обеих фаз. После этого перемешивание прекращали, предоставляли возможность разделения фаз, и отбирали образец из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 36,0 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что использование сочетания растворенного хлорида магния и более высокой температуры как при прямой, так и при обратной экстракции приводит к получению повышенной концентрации молочной кислоты, составляющей 36,0 мас.%, в водном растворе после обратной экстракции, по сравнению с изотермическими условиями, используемыми в примере 2. Можно сделать вывод, что изотермические условия при повышенной температуре при прямой и обратной экстракции являются эффективным средством для дополнительного концентрирования молочной кислоты в ходе экстракции.

Пример 6. Сравнение МИБК и изоамилового спирта.

Этот эксперимент проводили для сравнения стабильности двух растворителей, МИБК и изоамилового спирта, при контакте с питающим раствором молочной кислоты, приготовленным по примеру 1. Для каждого растворителя закрытый стеклянный реактор заполняли 20 г растворителя и 20 г питающего раствора молочной кислоты, помещали в печь для поддержания температуры 60°C и непрерывно встряхивали. Спустя 3 ч, 24 ч (1 суток) и 168 ч (1 недели) встряхивание останавливали на 1 ч для обеспечения отстаивания фаз, отбирали образец из верхнего слоя растворителя и исследовали состав верхнего слоя растворителя посредством газовой хроматографии. Результаты показали, что даже по прошествии 168 ч не было зафиксировано никаких изменений чистоты МИБК, тогда как в случае изоамилового спирта через 3 ч образовался изоамиллактат, составивший 14,6% площади. В образцах, выдержанных в течение 24 и 168 ч, было обнаружено дополнительное повышение концентрации изоамиллактата до 22,5%.

Этот пример показывает, что когда используют спирты, такие как изоамиловый спирт, в качестве органического экстракционного растворителя, образуются сложные эфиры молочной кислоты, тогда как кетоны, такие как МИБК, являются стабильными органическими растворителями. Можно заключить, что нестабильные органические растворители, такие как спирты, не подходят в качестве экстракционных растворителей, а стабильные органические растворители, такие как кетоны, являются подходящими экстракционными растворителями.

Пример 7. Влияние концентрации растворенной соли и температуры на коэффициент распределения.

100 г органического растворителя МИБК добавляли к 100 г водного раствора с заданной концентрацией $MgCl_2$ и начальной концентрацией молочной кислоты 20 мас.%. Полученную двухфазную систему перемешивали при температуре 20 или 60°C в течение 30 мин со скоростью, достаточной для обеспечения хорошего диспергирования обеих фаз. После этого перемешивание останавливали, обеспечивали возможность разделения фаз и отбирали образцы из обеих фаз. Концентрацию молочной кислоты (мас.%) определяли в этих образцах посредством потенциометрического титрования. После этого рассчитывали коэффициент распределения как отношение концентрации молочной кислоты (мас.%) в фазе органического растворителя МИБК к концентрации молочной кислоты (мас.%) в водной фазе. Результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

MgCl ₂ , масс %	Коэффициент распределения молочной кислоты, масс. %/масс. %	
	20°C	60°C
0	0,16	0,19
10,5	0,33	0,37
16,0	0,49	0,56

Этот пример показывает, что при увеличении концентрации соли коэффициент распределения мо-

лочной кислоты значительно увеличивается. Кроме того, пример также показывает, что коэффициент распределения можно увеличить посредством повышения температуры. Можно заключить, что присутствие соли и/или повышение температуры значительно увеличивают эффективность экстракции карбоновых кислот из сырьевого водного потока в органический растворитель.

Пример 8. Влияние концентрации растворенной соли и температуры на растворимость растворителя.

50 г органического растворителя МИБК добавляли в 100 г водного раствора с определенной концентрацией $MgCl_2$, и полученную двухфазную систему перемешивали при определенной температуре в течение 30 мин со скоростью, достаточной для обеспечения хорошего диспергирования обеих фаз. После этого перемешивание останавливали, обеспечивали возможность разделения фаз и отбирали образец из нижней водной фазы. Определяли концентрацию МИБК в этом образце с помощью газовой хроматографии. Эксперимент проводили для трех разных концентраций $MgCl_2$ (0, 15 и 30 мас.%) при двух различных температурах (20 и 60°C). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

$MgCl_2$ (масс. %)	Растворимость МИБК, масс. %	
	20°C	60°C
0	1,8	1,4
15	0,48	0,20
30	0,17	0,11

Этот пример показывает, что добавление соли значительно снижает растворимость органического растворителя МИБК в водной фазе. Можно сделать заключение, что присутствие соли значительно снижает потери органического растворителя в водной фазе после экстракции карбоновой кислоты.

Пример 9. Испытательная экстракция молочной кислоты.

Эксперимент по испытательной экстракции осуществляли на опытной установке с импульсной колонной дискового и кольцевого типа (Pulsed Disc and Donut column, PDDC), содержащей активную секцию колонны из четырех секторов из термостойкого стекла, каждый из которых имеет длину 1,04 м и внутренний диаметр 40 мм. Эта активная секция была закрыта с обеих сторон отстойниками длиной 42 см, с внутренним диаметром 80 мм. Внутренняя часть колонны состояла из поочередно размещенных перегородок в виде дисков и кольцевых выступов на расстоянии 8,4 мм, изготовленных из поливинилиденфторида (ПВДФ), чтобы обеспечить смачивание фазой органического растворителя. Нижний отстойник соединен с поршневым пульсатором для импульсной подачи жидкости в колонну с требуемой частотой и амплитудой. Водные растворы вводили в верхнюю часть, а органический растворитель МИБК подавали в нижнюю часть колонны. Колонну эксплуатировали, используя органический растворитель МИБК в качестве непрерывной фазы и водные растворы в качестве дисперсной фазы. Уровень границы раздела в нижнем отстойнике визуально наблюдали и регулировали с помощью ручного вентиля в водном потоке, выходящим из нижней части колонны. Выход органического растворителя МИБК обеспечивали переливом через верхний отстойник колонны.

При прямой экстракции питающий раствор молочной кислоты (7 кг/ч), приготовленный подобным образом, как в примере 2, приводили в контакт с МИБК (9,3 кг/ч) в противотоке в опытной установке PDDC при температуре 60°C. Пульсатор эксплуатировали при частоте 90 мин⁻¹ и амплитуде 11 мм. Обогащенный молочной кислотой органический растворитель МИБК собирали в течение нескольких часов, чтобы получить достаточное его количество для обратной экстракции. При обратной экстракции обогащенный молочной кислотой органический растворитель МИБК (10,4 кг/ч) приводили в контакт с водой (2,5 кг/ч) в противотоке в установке PDDC при температуре 20°C. Пульсатор эксплуатировали при частоте 67,5 мин⁻¹ и амплитуде 11 мм. Образцы отбирали из нижней водной фазы. Концентрация молочной кислоты в этом образце составляла 34,5 мас.% (определенная потенциометрическим титрованием).

Этот пример показывает, что использование растворенного хлорида магния в сочетании с более высокой температурой при прямой экстракции приводит к повышению концентрации молочной кислоты от 29 мас.% в питающем растворе до 34,5 мас.% в водном растворе после обратной экстракции. Можно сделать заключение, что использование растворенного хлорида магния в конечном счете в сочетании с повышенной температурой при прямой экстракции в экстракционной колонне является эффективным средством концентрирования молочной кислоты в ходе экстракции.

Пример 10. Сравнение различных растворителей при экстракции молочной кислоты.

Приготавливали питающие растворы, включающие 29 мас.% молочной кислоты и 15 мас.% хлорида магния. Растворы перемешивали в течение ночи. Экстракцию проводили следующим образом:

1000 г питающего раствора смешивали с приблизительно 100 г растворителя и перемешивали при температуре 20°C в течение минимум 15 мин. Смесь перемещали в делительную воронку, в которой разделяли фазы. Образцы обеих фаз отбирали для исследования. Затем приблизительно 100 г органической фазы смешивали с 10 г чистой воды и перемешивали минимум в течение 15 мин при температуре 20°C. Впоследствии всю смесь снова перемещали в делительную воронку, обеспечивали возможность разделения фаз и отбирали образцы обеих фаз. В образцах определяли содержание кислоты. Результаты представлены в табл.3, где изобр. обозначает примеры по изобретению и сравн. обозначает сравнительные примеры.

Таблица 3

	Растворитель	Подача (молочная кислота), масс. %	Продукт (молочная кислота), масс. %
1 изобр.	2-пентанон	29	30
2 изобр.	Метилизобутилкетон	29	35
3 изобр.	Циклогексанон	29	32
4 изобр.	2-гексанон	29	35
5 изобр.	Ацетофенон	29	34
6 изобр.	2-гептанон	29	34
7 изобр.	2-октанон	29	30
8 изобр.	Диэтиловый эфир	29	38
9 изобр.	Метил-трет-бутиловый эфир	29	37
10 сравн.	Этилпропиловый эфир	29	25
11 сравн.	Диизопропиловый эфир	29	21
12 сравн.	Метилэтилкетон	29	*
13 сравн.	Триоктиламин (ТОА)	29	13
14 сравн.	N,N-диэтил-м-толуамид	29	27
15 сравн.	Толуол	29	1
16 сравн.	Изоамиловый спирт	29	23
17 сравн.	ТОА-бутанол-керосин	29	11

* при прямой экстракции не происходило разделение фаз. Не было получено никаких результатов.

**48 мас. % триоктиламина, 20 мас. % н-бутанола и 32 мас. % керосина

Данные в табл.3 показывают, что в случае C5+ кетонов происходит концентрирование, при этом наилучшие результаты были получены для метилизобутилкетона.

Среди простых эфиров только диэтиловый эфир и метил-трет-бутиловый эфир показывают эффект концентрирования. Однако, следует отметить, что в то время как эти соединения действительно показывают хорошие экстракционные свойства, их использование имеет недостатки, проявляющиеся, помимо прочего, в более высоких потерях растворителя и большем количестве загрязняющих примесей в продукте.

Пример 11. Сравнение различных солей при экстракции молочной кислоты.

Приготавливали питающие растворы, включающие 29 мас. % молочной и определенное количество определенной соли. Растворы перемешивали в течение ночи. Эксперименты по экстракции выполняли в соответствии с процедурой, описанной в примере 10, используя метилизобутилкетон в качестве растворителя. Результаты представлены в табл.4, где изобр. обозначает примеры по изобретению и сравн. обозначает сравнительные примеры.

Таблица 4

	Соль (концентрация)	Подача (молочная кислота), масс. %	Продукт (молочная кислота), масс. %
1 изобр.	MgCl ₂ (15 масс. %)	29	35
2 сравн.	CaCl ₂ (18 масс. %)	29	18
3 сравн.	NaCl (19 масс. %)	29	23
4 сравн.	KCl (24 масс. %)	29	21
5 сравн.	NaNO ₃ (27 масс. %)	29	24
6 сравн.	Na ₂ SO ₄ (23 масс. %)	29	23
7 сравн.	Na ₃ PO ₄ (18 масс. %)	29	6,4
8 сравн.	(NH ₄) ₂ SO ₄ (23 масс. %)	29	26

Как можно видеть из табл. 4, только MgCl₂ обеспечивает эффект концентрирования. Все другие соли дают эффект разбавления. Это особенно примечательно, поскольку для всех солей концентрация выше, чем концентрация, используемая для MgCl₂, а как полагают, более высокая концентрация способствует эффекту концентрирования.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения молочной кислоты из водной смеси, включающий стадии: обеспечения водной смеси, включающей молочную кислоту и по меньшей мере 5 мас. % растворенного хлорида магния исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси; экстракции молочной кислоты из водной смеси в первую органическую жидкость, включающую по меньшей мере 90 мас. % органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из C5+ кетонов, диэтилового простого эфира и метил-трет-бутилового простого эфира, в результате чего получают органический раствор молочной кислоты и водные жидкие отходы, включающие хлорид магния, и экстракции молочной кислоты из органического раствора молочной кислоты в водную жидкость, в результате чего получают водный раствор молочной кислоты и вторую органическую жидкость.
2. Способ по п.1, в котором водная смесь включает по меньшей мере 15 мас. % растворенного хлорида магния исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси.
3. Способ по п.1, в котором водная смесь включает по меньшей мере 20 мас. % растворенного хлорида магния исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором органический растворитель представляет собой C5+ кетон.
5. Способ по п.4, в котором органический растворитель представляет собой C₅-C₈ кетон.
6. Способ по п.4, в котором органический растворитель представляет собой метилизобутилкетон.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором первую стадию экстракции проводят при температуре по меньшей мере 30°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором вторую стадию экстракции проводят при более низкой температуре, чем температура, при которой проводят первую стадию экстракции.

9. Способ по п.8, в котором вторую стадию экстракции проводят при температуре на 10-50°C более низкой, чем температура, при которой проводят первую стадию экстракции.

10. Способ по любому из пп.1-7, в котором вторую стадию экстракции проводят при температуре в пределах 10°C от температуры, при которой проводят первую (прямую) экстракцию.

11. Способ по п.10, в котором вторую стадию экстракции проводят при температуре в пределах 5°C от температуры, при которой проводят прямую экстракцию.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором органическая жидкость, по существу, не содержит никаких экстрагирующих агентов.

13. Способ по п.12, в котором органическая жидкость, по существу, не содержит никаких экстрагирующих агентов на основе аминов.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором органическая жидкость, по существу, не содержит аминов, простых эфиров и спиртов, что означает, что каждое из этих соединений, если вообще присутствует, присутствует в количестве менее 2 мас.% исходя из массы органической жидкости.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором водная смесь имеет рН, равный 2 или ниже.

16. Способ по любому из пп.1-15, дополнительно включающий:

проведение стадии термического разложения раствора хлорида магния при температуре по меньшей мере 300°C, в результате чего соль хлорида магния разлагают на оксид магния и HCl, и растворение HCl, образованного на стадии термического разложения, в воде, в результате чего получают раствор HCl.

17. Способ по любому из пп.1-15, дополнительно включающий:

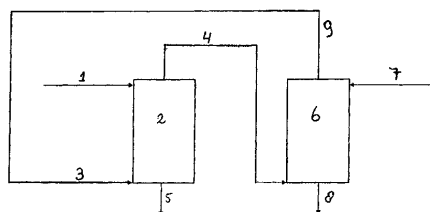
проведение стадии термического разложения раствора хлорида магния при температуре по меньшей мере 300°C, в результате чего соль хлорида магния разлагают на оксид магния и HCl, и растворение HCl, образованного на стадии термического разложения, в воде, в результате чего получают раствор HCl, и

подачу рециклом оксида магния в процесс ферментации в качестве нейтрализующего агента или его предшественника.

18. Способ по любому из пп.1-17, дополнительно включающий стадию ферментации для получения молочной кислоты, причем указанный процесс ферментации включает стадии ферментации источника углерода посредством микроорганизмов в ферментационном бульоне с получением молочной кислоты и нейтрализации по меньшей мере части молочной кислоты посредством добавления магниевого основания, в результате чего получают соответствующий лактат.

19. Способ по п.18, дополнительно включающий стадию приготовления водной смеси посредством подкисления указанной соли лактата HCl, в результате чего получают водную смесь.

20. Способ по п.19, который дополнительно включает стадию концентрирования таким образом полученной водной смеси перед экстракцией до получения концентрации растворенной соли по меньшей мере 5 мас.% исходя из общей массы воды и растворенного материала в водной смеси.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2