



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109071404 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201780028677.8

(22)申请日 2017.05.11

(30)优先权数据

2016/5333 2016.05.11 BE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/061386 2017.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/194700 FR 2017.11.16

(71)申请人 富特罗股份有限公司

地址 比利时埃斯卡纳夫勒

(72)发明人 J·维洛寇 P·寇萨驰

J-C·博加尔特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51)Int.Cl.

G07C 51/44(2006.01)

G07C 59/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

用于纯化乳酸水溶液的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于纯化乳酸水溶液的方法,所述乳液水溶液是从发酵培养基或任何其他来源获得的、预先除去固体物质和/或任选存在的生物质以及还有离子物质,其特征在于,所述方法包括以下两个步骤:a.将所述乳酸溶液浓缩直至达到在85%与95%之间、优先在90%与95%之间的浓度,即,15%至5%的游离水或优先10%至5%的游离水;b.在多级柱中进行蒸馏,所述柱包含三个区域并且能够在单步中分离乳酸、挥发性化合物和较重杂质。

1. 一种用于纯化乳酸水溶液的方法,所述乳液水溶液是从发酵培养基或任何其他来源获得的、预先除去固体物质和/或任选存在的生物质以及还有离子物质,其特征在于,所述方法包括以下两个步骤:

a. 将所述乳酸溶液浓缩直至达到在85%与95%之间、优先在90%与95%之间的浓度,即,15%至5%的游离水或优先10%至5%的游离水;

b. 在单步中,将在(a)中获得的浓缩的流分离成包含纯化的乳酸的流、包含挥发性杂质的流和包含较重杂质的流。

2. 如权利要求1所述的纯化方法,其特征在于,所述浓缩(a)在薄膜蒸发器上进行并且优先在降膜蒸发器上进行。

3. 如权利要求1和2所述的纯化方法,其特征在于,所述浓缩步骤(a)在减压下进行,所述压力在40毫巴与500毫巴之间、优先在50毫巴与250毫巴之间。

4. 如权利要求1所述的纯化方法,其特征在于,所述分离步骤(b)在蒸馏柱中、优先在精馏柱中进行。

5. 如权利要求1和4所述的纯化方法,其特征在于,经由侧提取部以液体形式提取在(b)中获得的所述包含纯化的乳酸的流。

6. 如权利要求4所述的纯化方法,其特征在于,所述蒸馏柱含有结构化或非结构化填料,所述填料使停留时间和压降最小化。

7. 如权利要求1至6所述的纯化方法,其特征在于,所述蒸馏柱的热量输入由再沸器提供,所述再沸器使得能够使任何热和化学降解最小化。

8. 如权利要求7所述的纯化方法,其特征在于,所述再沸器将优先是具有或不具有刮面的薄膜蒸发器。

9. 如权利要求8所述的纯化方法,其特征在于,所述再沸器中的温度是在80°C与200°C之间、优先在100°C与180°C之间、并且更优先在130°C与170°C之间。

10. 如权利要求4至7所述的纯化方法,其特征在于,蒸馏在 $10^{-3}$ 毫巴与100毫巴绝对压力之间的压力、优先在 $10^{-1}$ 毫巴与20毫巴绝对压力之间的压力并且更优先在1毫巴与10毫巴绝对压力之间的压力下进行。

11. 如权利要求1所述的纯化方法,其特征在于,所述方法的步骤(a)与(b)被在0h与24h之间、优先在0min与120min之间、更优先在0min与15min之间的储存期分开。

12. 一种用于纯化乳酸水溶液的方法,所述乳液水溶液是从发酵培养基或任何其他来源获得的、预先除去固体物质和/或任选存在的生物质以及还有离子物质,其特征在于,所述方法包括:

a. 将所述乳酸溶液浓缩直至达到在85%与95%之间、优先在90%与95%之间的浓度,即,15%至5%的游离水或优先10%至5%的游离水;

b. 将在(a)中获得的浓缩的溶液储存不超过24h的一段时间;

c. 在单步中,将在(a)中获得并且在(b)中储存的浓缩的流分离成包含纯化的乳酸的流、包含挥发性杂质的流和包含较重杂质的流。

13. 如权利要求12所述的纯化方法,其特征在于,所述分离步骤(c)在蒸馏柱中、优先在精馏柱中进行。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的纯化装置,其特征在于,将从所述浓缩步骤(a)得

到的乳酸溶液进料到所述柱中在所述再沸器的上方(A),在所述柱的进料部与顶部之间侧向地以液体形式提取所述纯化的乳酸(B),同时在所述柱的顶部除去水和所述挥发性杂质(C)。最重的分子在所述柱的底部离开(D)和/或循环至所述再沸器。

15. 如前述权利要求中任一项所述的纯化方法,其特征在于,可以将蒸馏残留物水解或者送至第二蒸馏器,以便再循环至主蒸馏器的进料部中或所述方法的上游。

## 用于纯化乳酸水溶液的方法

### 发明内容

[0001] 本发明涉及一种用于纯化乳酸水溶液的方法,所述乳液水溶液是从发酵培养基或任何其他来源获得的、预先除去了固体物质和/或任选存在的生物质以及还有离子物质。

### 背景技术

[0002] 近年来已经开发了用于聚合乳酸的若干工业方法,取得了或多或少成功。用于生产PLA的优选路径之一是开环聚合。然而,不论所设想的路径如何(开环或缩聚),它需要初始乳酸,该初始乳酸具有非常高的纯度并且因此除去了由糖的发酵或由在其生产过程中可能发生的降解现象产生的杂质。

[0003] 专利EP 0 986 532描述了用于纯化通过发酵获得的乳酸的方法,所述方法包括在离子柱上进行预处理,用消除全部游离水将乳酸溶液浓缩以及蒸馏所述浓缩的酸的双步骤。然而,尽管此方法产生了用于常规市场的大多数应用的品质乳酸,但是它不允许在纯化步骤中最佳地分离杂质,如有机一元酸或二元酸、醇、醛等。实际上,这些杂质中的一些具有挥发性,使得它们在纯化的乳酸中被发现。另外,在丙交酯合成步骤(乳酸的环化)过程中,这些杂质会在缩聚步骤过程中引起颜色增加或“阻碍”回咬反应(backbiting reaction)。此外,还很可能的是它们能够使常用的聚合或环化催化剂失活。

[0004] 专利US 1594843描述了用于通过闪蒸蒸馏乳酸水溶液来纯化乳酸的技术。没有提及关于能够扰乱聚合的挥发性杂质,尽管如此,对于本领域技术人员似乎显而易见的是,闪蒸蒸馏不使得能够获得足够的选择性来分离溶液的各种挥发性成分。

[0005] 专利EP 1 232 137本身描述了用于借助于至少两个蒸馏步骤来纯化乳酸水溶液的技术,所述溶液在第一个蒸馏步骤中被蒸发并且输送到蒸馏柱。依靠两个连续蒸馏步骤的事实意味着显著的投资成本以及还有非常高的操作成本(主要是能量成本)两者。此外,由于存在两个连续的柱而导致的更长停留时间导致更大量的降解,这些降解对最终乳酸的纯度和颜色具有影响。

[0006] 因此,对用于纯化乳酸的经济有效的方法存在需要,所述方法使得能够消除非挥发性杂质和酸或醇类型的挥发性杂质二者,从而获得如下级别的纯化的乳酸,所述级别能够使其在用于生产聚乳酸的最佳条件下聚合。

### 本发明的特征

[0007] 本发明涉及一种用于纯化乳酸水溶液的方法,所述乳液水溶液是从发酵培养基或任何其他来源获得的、预先除去固体物质和/或任选存在的生物质以及还有离子物质,其特征在于,所述方法包括以下两个步骤:

a. 将所述乳酸溶液浓缩直至达到在85%与95%之间、优先在90%与95%之间的浓度,即,15%至5%的游离水或优先10%至5%的游离水;

b. 在多级柱中进行蒸馏,所述柱包含三个区域并且能够在单步中分离乳酸、挥发性化合物和较重杂质。

## 附图说明

[0008] 图1示意性地示出了根据本发明的一个实施例的用于纯化乳酸的方法。

[0009] 图2示意性地示出了根据本发明一个实施例的方法的第二个步骤(通过蒸馏纯化乳酸)。

## 具体实施方式

[0010] 本发明描述了一种用于纯化乳酸的方法,所述乳酸源自于这种酸的水溶液,所述水溶液例如是从发酵培养基或任何其他来源获得的、通过本领域技术人员已知的任何技术(例如像离子交换树脂、使用季化脂肪胺、色谱法等)预先除去了固体物质和/或任选存在的生物物质以及还有离子物质。图1示出了如在本发明中提到的用于纯化乳酸(LA)的方法。本发明的这种方法基本包括以下步骤:

### [0011] 1. 乳酸溶液的浓缩

[0012] 本发明的此步骤由乳酸溶液的快速低温浓缩直至达到在85%与95%之间、优先在90%与95%之间的浓度组成。本发明的优选途径设想在减压下进行此蒸发,所述压力维持在40毫巴与500毫巴绝对压力(mbara)之间、并且优选在50毫巴与250毫巴之间,以确保溶液的沸点尽可能低。本发明的此步骤通过本领域技术人员已知的任何技术进行,例如像薄膜并且更特别是降膜蒸发。本发明的此步骤的优选方式是使用如下技术,所述技术能够实现最短的停留时间,以减少低聚并且从而提高总收率。

[0013] 根据本发明方法的一个优选实施例,此步骤之后直接进行蒸馏步骤,也就是说,在所述方法的两个步骤之间没有浓缩的乳酸溶液的储存期。然而,根据本发明方法的另一个实施例,为了促进所述浓缩乳酸溶液的步骤与所述蒸馏步骤之间的转移,可以在将所述浓缩的乳酸溶液转移到所述蒸馏步骤之前提供所述浓缩的乳酸溶液的有限储存期,也就是说,在0h与24h之间、优先在0min与120min之间、更优先在0min与15min之间的时间段。在本发明方法的此特定实施例中并且根据储存温度,此储存期的影响将更显著或较不显著(例如:在低于20°C的温度下储存、甚至延长的储存(48h或更长)将具有比在140°C下2h的储存更低的影响)。

### [0014] 2. 通过蒸馏纯化乳酸

[0015] 此步骤的特征在于,使浓缩的乳酸溶液在包含三个区域(图2)的多级柱中经受蒸馏并且含有填料,所述填料使残存体积(hold up) (“死体积”)和压降最小化,这种填料优先是结构化类型的。由位于所述柱的底部的再沸器提供热量输入,使得能够使任何热或化学降解最小化,它将优先是具有或不具有刮面的薄膜蒸发器。所述蒸发器的壁的温度维持在80°C与200°C之间、优先在100°C与180°C之间、更优先在130°C与170°C之间。在所述柱的顶部有冷凝系统以及还有回流系统。将来自步骤1的乳酸进料到所述柱中在再沸器的上方(A)。在柱的顶部除去水和挥发性杂质(C),同时经由位于进料部与柱的顶部之间的侧提取部以液体形式提取纯化的乳酸(B)。最后,最重的分子在柱的底部离开(D)和/或循环至所述再沸器。单一柱的使用使得能够大大减少停留时间并且因此大大减少热和化学降解现象,从而提高蒸馏产率以及还有乳酸纯度(通过防止污染)。

[0016] 压力是在 $10^{-3}$ 毫巴与100毫巴绝对压力(mbara)之间、优先在 $10^{-1}$ 毫巴与20毫巴绝

对压力(mbara)之间、更优先在1毫巴与10毫巴之间。在80°C与200°C之间的温度范围内并且在 $10^{-3}$ 毫巴与100毫巴绝对压力(mbara)之间的压力、优先在100°C与180°C之间的温度范围内并且在 $10^{-1}$ 毫巴与20毫巴绝对压力(mbara)之间的压力下适当操作单元。更优先地,所述单元在130°C与170°C之间的温度范围内并且在1毫巴与10毫巴绝对压力(mbara)之间的压力下操作。根据本发明的改进的但非必要的变体,可以将纯化残留物送至第二蒸馏器,在所述第二蒸馏器中温度和压力条件更苛刻。可以将由这个后蒸馏产生并且部分纯化的乳酸再循环至主蒸馏器的进料部中或者所述方法的上游。

[0017] 还可以有利地在水解产生乳酸后将蒸馏器残留物直接再循环到本发明的入口流中或到在用于生产乳酸的已知方法中的预纯化步骤之一(例如,色谱法、离子-交换树脂等)。由于造成颜色的挥发性杂质已经在蒸馏步骤中消除,因此这种再循环将更加容易。

[0018] 以下作为非限制性实例给出的本发明的其他细节和区别特征作为其一些可能的实施例从本说明书中显现。

### 实例

[0019] 实例1

[0020] 此实例的目的是证明,与现有技术相比,通过本发明的方法对乳酸品质的改进。

[0021] 将从发酵培养基获得的、通过过滤除去生物质、通过经过炭除去颜色并且还通过经过阳离子和阴离子树脂除去各种离子物质的15%乳酸溶液分离成两个流:“对照”流和“本发明”流。

[0022] 在第一实验中,根据专利EP 0 986 532将所述“对照”流以两个步骤浓缩至100%,消除了所有游离水。然后将其进料到顶部装有冷凝器的具有 $500\text{cm}^2$ 的交换面积的刮面薄膜蒸发器中,以便蒸馏出乳酸。在所述蒸发器中循环的传热流体是150°C的热油,施加到装置的真空是10毫巴绝对压力(mbara)。使用蠕动泵以每小时1升的流速供应待蒸馏的乳酸。回收乳酸,其中产率为56%。

[0023] 在第二实验中,在降膜蒸发器中将“本发明”流以单步浓缩至95%(即,5%的残留水),然后将其在Sulzer EX类型的具有结构填料的柱上蒸馏。所述蒸馏柱分为三个区域:从再沸器一直到进料部的区域(图2中的A)具有测量为5.5cm的填料高度;从所述进料部一直到提取部的区域(图2中的B)具有11cm的填料高度以及从所述提取部一直到所述柱的顶部的区域也具有11cm的填料高度。将该95%乳酸进料到所述柱的前三分之一,同时使用蠕动泵在第二个三分之一处以液体形式取出纯乳酸。最易挥发的化合物本身使用装备有回流系统的冷凝器在所述柱的顶部回收。配置后者以便使馏出物以50%的比例回流。在所述柱的底部,所述再沸器由具有 $500\text{cm}^2$ 的交换面积的刮面薄膜蒸发器组成。在所述蒸发器中循环的传热流体是170°C的热油,施加到装置的真空是10毫巴绝对压力(mbara)。使用蠕动泵以每小时1升的流速供应待蒸馏的乳酸。蒸馏收率是约53%。

[0024] 在这两个第一实验中蒸馏的乳酸的分析结果在表1和表2中给出。

表1:蒸馏后“对照”乳酸和“本发明”乳酸的主要特征

		[乳酸] <sup>(a)</sup> (%)	新鲜颜色 (色度)	热稳定性 (色度)	[水] <sup>(b)</sup> (%)
对照	馏出物	99.67	17	94	1.0
本发明	感兴趣的产物(图 2中B)	99.89	12	23	0.7

(a) 通过滴定测定

(b) 通过卡尔-费歇尔 (Karl-Fisher) 滴定测定

表2:蒸馏后“对照”乳酸和“本发明”乳酸的有机杂质的分析

		[5-HMF] <sup>(c)</sup> (ppm)	[2-F] <sup>(c)</sup> (ppm)	[2FMK] <sup>(c)</sup> (ppm)	[MFA] <sup>(c)</sup> (ppm)	[丙酮 酸] <sup>(d)</sup> (g/l)	[丙 酸] <sup>(d)</sup> (g/l)
对照	馏出物	41.28	15.69	0.27	1.09	0.46	2.58
本发明	感兴趣的 产物(图 2中B)	0.73	2.17	6.06	1.03	0.17	2.41

(a) 通过UV HPLC测定 5HMF=5-羟甲基糠醛

(b) 通过有机酸HPLC测定 2-F=2-糠醛

2-FMK=2-呋喃基甲基酮

MFA=5-甲基-2-糠醛

[0025] 对于相同的起始溶液,观察到通过本发明的方法获得的纯化的乳酸具有比“对照”结果好得多的品质。具体地,“本发明”乳酸的颜色参数(“新鲜颜色”和“热稳定性”)低得多。对于“对照”乳酸,观察到在UV中吸收的分子的浓度几乎高6倍(总共58.33ppm,与根据本发明纯化的乳酸的9.99ppm相比)。对丙酮酸浓度的影响也是显著的。

[0026] 实例2

[0027] 在此第二实例中,将来自实例1的相同的15%乳酸溶液以单步浓缩至90%(即,10%的残留水),然后将其在与实例1中描述的那些相同的条件下并且相同的装置上根据本发明的原理在Sulzer EX类型的具有结构填料的柱上蒸馏。蒸馏收率是约51%。

[0028] 蒸馏的乳酸的分析结果在表3和表4中给出。

表3:在处理后获得的乳酸和馏出物的主要特征

		[乳酸] <sup>(a)</sup> (%)	新鲜颜色 (色度)	热稳定性 (色度)	[水] <sup>(b)</sup> (%)
本发明	感兴趣的产物(图 2中B)	99.73	11	18	0.8

(a) 通过滴定测定

(b) 通过卡尔-费歇尔 (Karl-Fisher) 滴定测定

表4:在处理后获得的乳酸的有机杂质的分析

		[5-HMF] (c) (ppm)	[2-F] (c) (ppm)	[2FMK] (c) (ppm)	[MFA] (c) (ppm)	[丙酮酸] <sup>(d)</sup> (g/l)	[丙酸] <sup>(d)</sup> (g/l)
本 发 明	感兴趣的产物 (图 2 中 B)	0.69	2.34	7.09	0.89	0.18	2.02

(a) 通过UV HPLC测定 5HMF=5-羟甲基糠醛

(b) 通过有机酸HPLC测定 2-F=2-糠醛

2-FMK=2-呋喃基甲基酮

MFA=5-甲基-2-糠醛

[0029] 观察到,通过本发明的方法获得的乳酸仍具有与实例1中一样好的结果。具体地,颜色参数(“新鲜颜色”和“热稳定性”)具有相同的级别,并且因此比通过所述“对照”实验获得的产物好得多,这是具有10%的残留水浓度。还证实了对在UV中吸收的分子的影响。

[0030] 实例3

[0031] 根据在专利EP 2 222 658中描述的方法将来自实例1的纯化的“对照”乳酸和“本发明”乳酸环化并且纯化。

[0032] 然后根据在专利BE 1019059中描述的方法将获得的丙交酯聚合。

[0033] 在此实例中,“黄色指数”使得能够表征聚合后PLA的纯度。这是从分光光度计数据计算的数字,所述数字描述了样品从无色到黄色的颜色变化。根据ASTM方法,存在白度和黄度的定义。ASTM E-313-98黄度指数用于确定样品颜色偏离理想白色到什么程度。在本发明情况中,“黄色指数”是在BYK S 6836光谱引导球体光泽仪(spectro-guide sphere gloss)上测量的。“对照”PLA和“本发明”PLA的分析结果在表5中给出。

表5:PLA的颜色的分析

	黄色指数
“对照”PLA	8
“本发明”PLA	2

[0034] 观察到,“本发明”PLA具有比“对照”PLA的黄色指数更低的黄色指数,因此其着色较少并且更接近透明状态。

#### 附图标记

- 1 浓缩步骤
- 2 蒸馏步骤
- 3 乳酸水溶液(LA浓度:5%-15%)
- 4 浓缩的乳酸溶液(LA浓度:85%-95%)
- 5 水和挥发性杂质
- 6 纯化的乳酸
- 7 残留物
- 8 真空

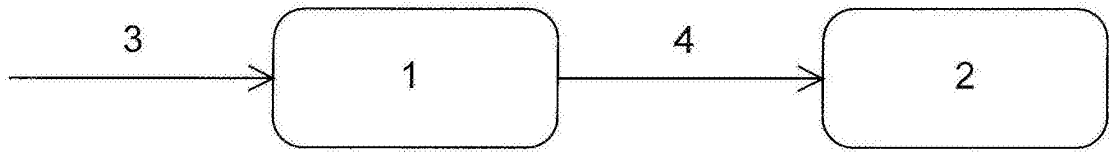


图1

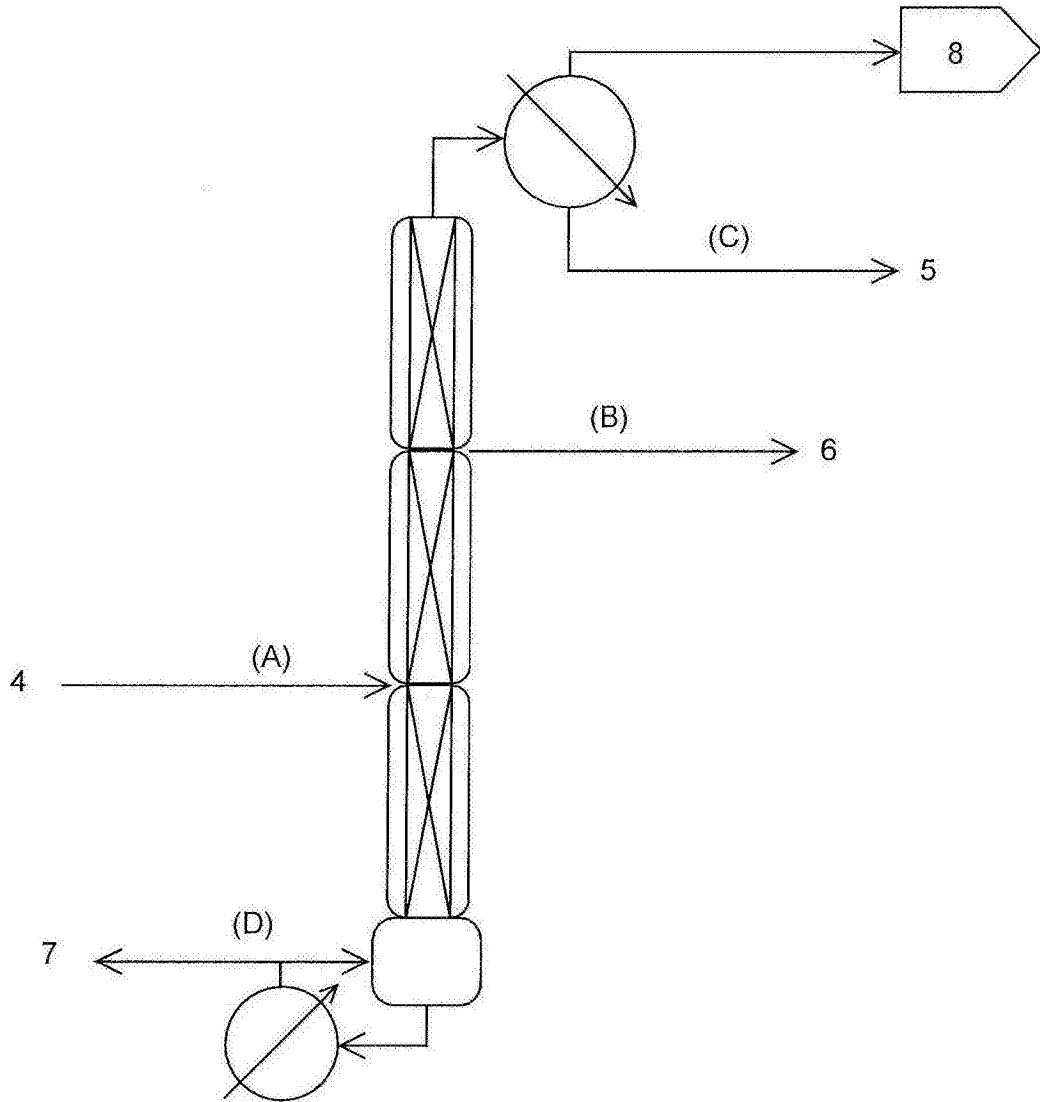


图2