

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022268. X

[51] Int. Cl.

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 59/01 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1832915A

[22] 申请日 2004. 6. 25

[21] 申请号 200480022268. X

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 26 [33] US [31] 60/482,738

[86] 国际申请 PCT/US2004/023028 2004. 6. 25

[87] 国际公布 WO2005/021470 英 2005. 3. 10

[85] 进入国家阶段日期 2006. 2. 5

[71] 申请人 嘉吉有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 X·孟 P·索巴那基斯

T·阿伯拉罕姆

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯酸的方法

[57] 摘要

公开一种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法，该方法包括使所述水溶液与除乙酸乙酯外的有机萃取剂接触。还公开一种从包含丙烯酸和有机萃取剂的水溶液分离丙烯酸的方法，该方法涉及用水反萃取或在水存在下的蒸馏。另外公开一种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯酸的方法。

1. 一种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法，该方法包括使所述水溶液与包含除乙酸乙酯外的有机萃取剂的有机相接触。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂选自醇类、醚类、酯类、酮类、酰胺类、磷酸酯、卤化化合物、芳族化合物、氧磷、硫磷、烷基硫，以及它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂选自癸醇、甲基异丁基酮、异丙基醚、丙烯酸甲酯、丙酸甲酯、二氯甲烷、甲苯、乙酸异丙酯、磷酸三丁酯，以及它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂在有机相中的量约为 1-100 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法在约 0-100℃ 的温度范围进行。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法在有机相与水溶液的体积比为约 20:1 至 1:20 范围进行。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法是逆流萃取、并流萃取或错流萃取。

8. 一种从包含丙烯酸和有机萃取剂的有机相分离和回收丙烯酸的方法，该方法包括使所述有机相与包含水的含水相接触。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法在约 0-180℃ 的温度范围进行。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法在有机相与含水相的体积比为约 20:1 至 1:20 范围进行。

11. 一种从包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的有机相分离和回收丙烯酸的方法，该方法包括在水存在下加热所述有机相，蒸馏出有机萃取剂。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述蒸馏在不超过 100℃ 的温度以及小于或等于大气压力下进行。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂是异丙基醚。

14. 一种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯

酸的方法，该方法包括以下步骤：

a. 使所述水溶液与包含除乙酸乙酯外的有机萃取剂的有机相接触，将丙烯酸萃取到有机相中；

b. 使步骤(a)形成的有机相与水接触，从该有机相萃取丙烯酸。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂选自醇类、醚类、酯类、酮类、酰胺类、磷酸酯、卤化化合物、芳族化合物、氧磷、硫磷、烷基硫，以及它们的混合物。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述有机萃取剂在有机相中的量约为 1-100 重量%。

17. 一种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯酸的方法，该方法包括以下步骤：

a. 使所述水溶液与包含除乙酸乙酯外的沸点低于约 100℃ 的有机萃取剂的有机相接触，将丙烯酸萃取到有机相中；

b. 在水存在下加热步骤(a)形成的有机相，蒸馏出有机萃取剂，从而形成丙烯酸水溶液。

分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯酸的方法

相关申请的参考

本申请要求 2003 年 6 月 26 日提交的美国专利临时申请 No. 60, 482, 738 的权益。

技术领域

本发明涉及一种从包含 3-羟基丙酸、丙烯酸和/或其它酸杂质的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法。由 3-羟基丙酸的多种制备路线的任何一种，如丙烯酸水解获取该水溶液。

本发明还涉及从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸。从这种溶液分离和回收丙烯酸的方法有两种。第一种方法中，用水反萃取包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液，从该萃取剂回收丙烯酸。另一种方法中，在水存在下对包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的溶液进行蒸馏，蒸馏出萃取剂，得到丙烯酸水溶液。

此外，本发明包括将分离和回收 3-羟基丙酸的方法与分离和回收丙烯酸的方法合并。这样能够循环丙烯酸和有机萃取剂，提供经济利益。

背景技术

已知有各种从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法。

这些方法中包括从所述水溶液蒸馏出丙烯酸。此外，已知可以用乙酸乙酯萃取所述水溶液中的丙烯酸。

发明概述

本发明提供用除乙酸乙酯外的任何有机萃取剂从包含 3-羟基丙酸，丙烯酸和/或其它酸杂质的水溶液分批和连续分离和回收 3-羟基丙酸的方法，这种方法能分离和回收 3-羟基丙酸。

此外，本发明提供与使用乙酸乙酯相比能高效分离和回收高纯度 3-羟基丙酸的方法。

本发明还提供从丙烯酸-萃取剂溶液分批和连续回收丙烯酸并再生萃取剂以再使用的方法。

此外，本发明提供从包含 3-羟基丙酸、丙烯酸和/或其它酸杂质的水溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法，还包括从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法。

根据本发明，已发现用除乙酸乙酯外的有机萃取剂从还包含 3-羟基丙酸的水溶液萃取丙烯酸和/或其它酸杂质能达到上述和另一些优点。从萃取剂回收丙烯酸，能循环萃取剂和丙烯酸供再使用。用萃取剂萃取丙烯酸后留下的水溶液包含 3-羟基丙酸。

萃取剂是有机的，并且与水溶液至少在一定程度上不混溶而产生游离相。萃取剂优选自醇类、醚类、酯类(不包括乙酸乙酯)、酮类、酰胺类、胺类、磷酸酯类、卤化化合物、芳族化合物、氧磷、硫磷、烷基硫，以及它们的混合物。萃取可以任何方式，如逆流、并流或错流萃取系统中进行，使用任何能实现从丙烯酸分离和回收 3-羟基丙酸的设备。

采用这种方法回收的 3-羟基丙酸是报道的有多种用途的化合物，本文的这种产品能用于这些用途。

具体地说，据报道，3-羟基丙酸是制备各种有机物的有用中间体。

本发明的另一个实施方式中，提供两种从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法。第一种方法包括采用任何常规方法，用水反萃取包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液，从萃取剂分离和回收丙烯酸。

第二种方法是从包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸，该方法包括在水存在下对该溶液进行蒸馏，蒸馏出有机萃取剂，从而得到丙烯酸水溶液。

本发明的另一个实施方式包括将从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法与从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法合并。这种合并方法能回收和循环丙烯酸和/或萃取剂，来提供经济利益。

发明详述

根据本发明，已发现用有机萃取剂从还包含 3-羟基丙酸的水溶液萃取丙烯酸

和/或其它酸杂质可获得上述特征和优点。

从有机萃取剂回收丙烯酸，能再循环有机萃取剂和丙烯酸。用有机萃取剂萃取丙烯酸后留下的水溶液包含 3-羟基丙酸。

萃取剂是有机的，并且与水溶液至少在一定程度上不混溶而产生游离相。萃取剂优选自醇类、醚类、酯类(不包括乙酸乙酯)、酮类、酰胺类、胺类、磷酸酯类、卤化化合物、芳族化合物、氧磷、硫磷、烷基硫，以及它们的混合物。萃取可以任何方式，如逆流、并流或错流萃取系统中进行，使用任何能实现从丙烯酸分离和回收 3-羟基丙酸的设备。

在本发明的又一个实施方式中，提供两种从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法。第一种方法包括采用任何常规方法，用水反萃取包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液，从萃取剂分离和回收丙烯酸。

第二种方法是从包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸，该方法包括在水存在下对该溶液进行蒸馏，蒸馏出有机萃取剂，从而得到丙烯酸水溶液。

本发明的另一个实施方式包括将从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的溶液分离和回收 3-羟基丙酸的方法与从包含丙烯酸和有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法合并。这种合并方法能回收和循环丙烯酸和/或萃取剂，来提供经济利益。

如上面所述，本文中的分离和回收 3-羟基丙酸方法中，可用于本发明方法的萃取剂与水溶液至少在一定程度上不混溶，产生游离相。本发明所用萃取剂优选自醇类、醚类、酯类(不包括乙酸乙酯)、酮类、酰胺类、胺类、磷酸酯类、卤化化合物、芳族化合物、氧磷、硫磷、烷基硫，以及它们的混合物。具体而言，适用的萃取剂例子如下所述：

适合用作萃取剂的醇类例子具有化学式 ROH ，其中 R 是 C_4-C_{24} 饱和或不饱和的直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、羟基、环烷基取代，或 C_6-C_{24} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。例子有：丁醇、戊醇(*amyl alcohol*)、戊醇(*pentanol*)、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、十二醇、2-乙基-1-己醇、十四醇、环己醇、苄醇，以及它们的混合物。

适合用于本发明方法的萃取剂的醚类例子具有化学式 R_1OR_2 ，其中 R_1 和 R_2 各自类似或不同，代表 C_1-C_{24} 饱和或不饱和的直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、羟基、环烷基或环醚取代，或 C_6-C_{12} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。例子有：二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二

己醚、二辛醚、甲基叔丁基醚、乙酸 2-丁氧基乙酯、二丁基卡必醇，以及它们的混合物。

适合用作萃取剂的酯的例子具有化学式 $R_1C(O)OR_2$ ，其中 R_1 和 R_2 各自类似或不同，代表 C_1 - C_{24} 饱和或不饱和直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、羟基、环烷基或内酯取代，或 C_6 - C_{12} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。例子有：丙烯酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、苯三酸三己酯、苯三酸三辛酯、丁基丙二酸二乙酯，以及它们的混合物。

适合在本方法中用作萃取剂的酮的例子具有化学式 $R_1C(O)R_2$ ，其中 R_1 和 R_2 各自类似或不同，代表 C_1 - C_{24} 饱和或不饱和直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、羟基、环烷基或环酮取代，或 C_6 - C_{12} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。例子有：甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、苯乙酮，以及它们的混合物。

适合用作萃取剂的酰胺例子具有化学式 $R_1C(O)NR_2R_3$ ，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自类似或不同，代表氢， C_1 - C_{24} 饱和或不饱和直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、羟基或环酰胺取代，或 C_6 - C_{12} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。例子有：N,N-二丁基甲酰胺，N,N-二丁基乙酰胺，N,N-二丙基丙酰胺，N,N-二丁基乳酰胺、1-辛基-2-吡咯烷酮(pyrrolidinone)、1-十二烷基-2-吡咯烷酮、N,N-二乙基十二碳酰胺，以及它们的混合物。

胺的例子包括具有化学式 $R_1R_2R_3N$ 的那些，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自类似或不同，代表氢， C_1 - C_{24} 饱和或不饱和的直链或支链烷基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代，或 C_6 - C_{12} 芳基，任选被卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基或羟基取代。季铵盐也可以用作萃取剂。例子有：三辛基胺、三癸基胺、三(十二烷基)胺，以及它们的混合物。

卤化化合物、磷酸酯、碳酸酯、氧磷、硫磷和烷基硫也适合用作萃取剂。示例的化合物包括：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、三辛基氧磷、甲基磷酸二甲酯、三异丁基硫磷、二己基硫、二庚基硫，以及它们的混合物。

这些萃取剂可以单独使用，或多种组合使用。例如，可以使用一种酯类萃取剂与醇类和/或醚类、酮类、酰胺类、卤化化合物、氧磷、硫磷或烷基硫的组合。

通过溶剂萃取从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的溶液分离和回收 3-羟基丙酸的

方法中，用于有机相中丙烯酸萃取的萃取剂的量通常约为 1-100 重量%。有机相中的其余组分是饱和或不饱和烃溶剂。

从包含 3-羟基丙酸的溶液萃取丙烯酸和/或其它酸杂质的过程通常在约 0-100℃，优选约 20-40℃，更优选约 20-25℃ 温度进行。如果加压，则萃取需在更高温度，例如最高约 150℃ 下进行。在萃取过程中，有机相与含水相的体积比约为 20:1 至 1:20，优选约为 10:1 至 1:10，更优选约为 5:1 至 1:5。萃取可按任何方式并使用任何萃取设备进行。萃取可以进行能实现萃取的任意长度时间。例如，可以在多段萃取柱中以逆流、并流或错流方式进行萃取。

分离包含 3-羟基丙酸的含水相后留下的是包含丙烯酸和/或其它酸杂质以及萃取剂的有机相。在从包含丙烯酸和萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的一个实施方式中，该溶液用水进行反萃取。因此，从有机相回收了丙烯酸，并再生萃取剂。再生的萃取剂再循环用于分离和回收 3-羟基丙酸。丙烯酸-萃取剂溶液的反萃取在约 0-180℃，优选约 50-140℃ 的温度进行。当温度超过 100℃ 时，通常在压力下进行萃取。有机相与含水相的体积比约为 20:1 至 1:20，优选约为 10:1 至 1:10，更优选约为 5:1 至 1:5。用水进行的反萃取可以能实现反萃取的任何方式并用任何萃取设备进行任何时间。例如，可以在多段萃取柱中以逆流、并流或错流方式进行反萃取。

在从包含丙烯酸、有机萃取剂和/或其它酸杂质的溶液分离和回收丙烯酸的另一个实施方式中，对沸点低于 100℃ 的萃取剂，可以在水存在下蒸馏主要包含丙烯酸和/或其它酸杂质的有机相，蒸馏出有机萃取剂。蒸馏出的萃取剂循环返回萃取过程，再用来萃取丙烯酸。蒸馏萃取剂可按能实现蒸馏的任何方式在任何条件下，在水存在下进行。优选蒸馏温度不宜超过 100℃，压力小于或等于大气压力。例如，蒸馏萃取剂可以在任何压力和任何温度下进行。

萃取阶段，有机相与含水相的体积比约为 20:1 至 1:20，优选约为 10:1 至 1:10，更优选约为 5:1 至 1:5。萃取可按能实现萃取的任何方式并用任何设备进行任何的时间。例如，可以在多段萃取柱中以逆流、并流或错流方式进行萃取。

通过从包含 3-羟基丙酸、丙烯酸和/或任何其它酸杂质的溶液进行溶剂萃取来分离和回收 3-羟基丙酸的方法可以与从包含丙烯酸的萃取剂溶液分离和回收丙烯酸的方法合并。这些方法可以任意方式合并，通过回收和再使用丙烯酸和萃取剂来提供经济利益。

参考下面的实施例能更容易理解本发明。当然，一旦完全揭示了本发明后，

本发明的许多其它形式对本领域技术人员而言是显而易见，因此可认识到给出这些实施例仅为说明目的，不构成对本发明范围的限制。

实施例

下面实施例中，用如下所述的高压液相色谱 (HPLC) 对产品进行分析：

高压液相色谱 (HPLC)

HPLC-这些方法的产物用 Waters 1525 Binary HPLC 泵进行分析，该设备配备有 Waters 717 plus 自动进样器，和 Waters 2410 折射率和 Waters 2487 Dual Lambda 吸光率检测器，具有 Bio-Rad HP87-H 柱，0.004 N 硫酸作为流动相，流速为 0.6 ml/min，柱温为 60℃。

实施例 1

在此实施例中，采用五种 (5) 原料水溶液。这些原料水溶液包含 3-羟基丙酸和丙烯酸。这五种原料溶液的每一种溶液中，3-羟基丙酸浓度比丙烯酸浓度高约 2 倍。在下面表 1 列出这些原料水溶液。

表 1

原料溶液的丙烯酸和 3-羟基丙酸的浓度

原料水溶液 No.	原料溶液的丙烯酸 浓度, 重量%	原料溶液的 3-羟基 丙酸浓度, 重量%	原料溶液的酸 总浓度, 重量%
1	0.67	1.34	2.01
2	3.33	6.67	10.00
3	6.67	13.34	20.01
4	9.99	19.98	29.97
5	12.51	25.05	37.56

以下进行的从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的原料水溶液萃取 3-羟基丙酸和丙烯酸，使用下面的有机萃取剂：

- a. 癸醇
- b. 甲基异丁基酮 (MiBK)
- c. 异丙基醚
- d. 丙烯酸甲酯
- e. 丙酸甲酯

f. 二氯甲烷(CH_2Cl_2)

g. 甲苯

h. 乙酸异丙酯

i 乙酸乙酯

j. 50/50 重量% 磷酸三丁酯(TBP)和 ISOPAR-K 异烷烃(从 Exxon Mobil Corporation 获得)

下面列出本文实施例采用的从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸水溶液分离和回收 3-羟基丙酸和丙烯酸的萃取过程。

1. 在 15 ml 离心管中加入 5 ml 酸原料溶液和萃取剂。记录空离心管、水溶液和萃取剂的质量。

2. 将这些管置于一个平台振动器上。在 22°C ，以 230 rpm(rpm 设定为转/分钟)混合管中物质 30 分钟。

3. 结束混合时，管以 4500 rpm 离心 5 分钟。

4. 记录管中含水相和萃取剂相的体积。

5. 将含水相与萃取剂相分离，记录这两相的质量。

6. 用 HPLC 分析水溶液中的丙烯酸和 3-羟基丙酸。

7. 计算有机萃取剂中丙烯酸和 3-羟基丙酸的浓度，具体是从原料溶液中丙烯酸和 3-羟基丙酸的初始浓度减去它们在含水相中的浓度。

下面表 2 列出了使用上述有机萃取剂 a 至 j，萃取本文所述的原料水溶液来分离和回收丙烯酸和 3-羟基丙酸的结果。

表 2

用各种萃取剂，从原料水溶液萃取丙烯酸(AA)和 3-羟基丙酸(3HP)

原料水溶液 No.	萃取剂	含水相中酸重量%		萃取剂相中酸重量%		分配系数 D ¹		分离因子 S ²
		AA	3HP	AA	3HP	AA	3HP	AA/3HP
1	乙酸乙酯	0.20	1.13	0.59	0.20	2.96	0.18	16.55
2		0.97	5.77	2.87	1.21	2.97	0.21	14.18
3		2.02	11.38	5.36	3.09	2.66	0.27	9.79
4		3.18	17.08	7.53	5.17	2.36	0.30	7.81
5		4.22	21.16	8.07	8.68	1.91	0.41	4.66
1	TBP/ISOPAR-K 烃	0.13	1.15	0.55	0.23	4.23	0.20	21.15
2		0.88	6.52	3.32	0.52	3.80	0.08	47.27
3		2.56	13.62	5.39	0.01	2.39	0.07	32.12
4		3.90	21.07	7.15	0.87	1.83	0.04	44.51
1	癸醇	0.31	1.37	0.47	0.03	1.51	0.02	77.18
5		5.94	25.90	8.20	3.21	1.38	0.12	11.13
1	MIBK	0.23	1.32	0.59	0.03	2.51	0.02	108.82
5		4.11	24.17	9.92	5.46	2.14	0.23	10.69
1	异丙基醚	0.36	1.30	0.44	0.04	1.20	0.03	40.59
5		5.92	25.72	9.79	1.85	1.65	0.07	22.91
1	丙烯酸甲酯	0.25	1.24	0.45	0.07	1.82	0.06	31.01
5		4.51	21.57	8.13	6.70	1.80	0.31	5.80
1	丙酸甲酯	0.24	1.22	0.51	0.06	2.13	0.05	44.43
5		4.54	22.63	8.55	5.54	1.88	0.25	7.69
1	CH ₂ Cl ₂	0.61	1.39	0.04	ND ³	0.06	-	-
5		7.84	25.05	3.72	0.53	0.48	0.02	22.45
1	甲苯	0.69	1.42	ND	ND	-	-	-
5		10.57	26.72	2.47	ND	0.23	-	-
1	乙酸异丙酯	0.24	1.28	0.52	0.06	2.19	0.05	43.36
5		4.42	25.35	8.95	3.82	2.02	0.15	13.43

¹ 用萃取剂相中的酸浓度除以含水相中的酸浓度，计算 AA 和 3HP 的分配系数 D。

² 用丙烯酸的分配系数除以 3HP 的分配系数，计算分离因子，S。

³ ND 指未能被 HPLC 检测。

表 2 列出的分离因子 S 是采用有机萃取剂方法从丙烯酸分离 3-羟基丙酸的效率的标志。随分离因子 S 的值增大，可以认为该方法能更有效地从丙烯酸分离 3-羟基丙酸。

由表 2 中的数据得出以下结论。当萃取编号 5 的原料水溶液(认作为酸浓度高的溶液，由于酸总浓度为 37.56 重量%)时，采用本发明方法时观察到分离因子

S 的值在 5.8-22.91 间变化。作为比较,当采用乙酸乙酯作为萃取剂时,分离因子 S 的值为 4.66。通过比较,令人惊奇地发现,本发明方法需要使用特定有机萃取剂,来实现从包含丙烯酸和 3-羟基丙酸的水溶液分离和回收丙烯酸和 3-羟基丙酸的分离因子 S,相对于使用乙酸乙酯作为有机萃取剂的方法,提高了 25-491%。

由表 2 数据可了解,从包含 3-羟基丙酸和丙烯酸的水溶液萃取丙烯酸和 3-羟基丙酸的方法的效率。编号 1 的原料水溶液情况,该水溶液的酸浓度较低,如 2.01 重量%。这种情况下,如酸浓度高的溶液情况,当采用特定有机萃取剂时,分离因子 S 令人惊奇地更有效。具体而言,表 2 的数据表明,当采用乙酸乙酯萃取剂时,从包含丙烯酸和 3-羟基丙酸的水溶液分离和回收丙烯酸和 3-羟基丙酸的方法的分离因子 S 为 16.55。如表 2 所示,当采用本发明方法时,分离因子 S 值在 21.15-108.82 范围。当采用本发明的有机萃取剂时,如表 2 数据所示,本发明方法的分离因子大于在分离和回收丙烯酸和 3-羟基丙酸的方法中使用乙酸乙酯作为有机萃取剂时获得的分离因子。确实,分离因子 S 值的增加程度达到 28-657%,是令人惊奇和未曾预料的。

实施例 2

在此实施例中,实施从包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的溶液中分离和回收丙烯酸的方法。该方法涉及在水存在下蒸馏该溶液,以蒸馏出沸点低于 100℃ 的有机萃取剂,得到丙烯酸水溶液。

具体地说,在一个 100 ml 的圆底烧瓶中加入 18.5 克异丙基醚、3 克丙烯酸和 9 克蒸馏水。然后,从溶液蒸馏出有机萃取剂异丙基醚(室温,沸点为 68℃)。在包含丙烯酸、有机萃取剂和水的烧瓶施加约 100mmHg 的减压,能够在室温(约 20-24℃)蒸馏异丙基醚有机萃取剂。这一蒸馏操作需约 5 分钟完成。收集产生的异丙基醚馏出物,称重烧瓶中残留的水溶液,采用滴定方式测定异丙基醚馏出物和水溶液中丙烯酸的浓度。残留在烧瓶中的丙烯酸水溶液量为 91%。与异丙基醚萃取剂共蒸馏出的丙烯酸量约为 7%。还共蒸馏出少量水。

由实施例 2 的数据表明,从包含丙烯酸和沸点低于 100℃ 的有机萃取剂的溶液分离和回收丙烯酸的方法包括在水存在下蒸馏该溶液,很明显这种方法是有效的。

实施例 3

在 22℃，用水反萃取丙烯酸。

在 15 ml 离心管中，加入约 3 克以下一种丙烯酸(AA)原料溶液和 3 ml 包含 50/50 重量% 磷酸三丁酯-ISOPAR-K 烃的有机萃取剂。将这些管置于一个平台振动器上，在 22℃，以 230 rpm 混合管中物质 30 分钟。振动后，该管子以 4500 rpm 离心 5 分钟。从有机萃取剂分离含水相。滴定含水相和有机相，确定每一相中的丙烯酸浓度。下面表 3 列出在 22℃反萃取丙烯酸获得的结果。

表 3

在 22℃，用水从 50/50 重量%磷酸三丁酯-ISOPAR-K 烃萃取剂反萃取丙烯酸

样品 No.	原料溶液 AA, 重量%	含水相中 AA 重量%	萃取剂相中 AA 重量%	分配系数 D ¹
1	1.02	0.02	1.02	5.10
2	4.91	1.18	4.57	3.87
3	9.79	2.8	7.48	2.67
4	14.67	5.59	10.42	1.86
5	19.42	8.04	12.44	1.55

¹用萃取剂相中的酸浓度除以含水相中的酸浓度，计算 AA 的分配系数 D。

实施例 4

在 60℃，用水反萃取丙烯酸。

对 60℃用水反萃取丙烯酸，采用和实施例 3 所述相同的试验方式，除了温度为 60℃。所获结果列于下面表 4。

表 4

在 60℃，用水从 50/50 重量%磷酸三丁酯-ISOPAR-K 烃萃取剂反萃取丙烯酸

反萃取温度 ℃	原料溶液 AA, 重量%	含水相中 AA 重量%	萃取剂相中 AA 重量%	分配系数 D
60	14.67	6.25	10.11	1.62

实施例 5

在 140℃，用水反萃取丙烯酸。

对 140℃用水反萃取，使用 Parr 压力反应器。在 100 ml Parr 压力反应器中加入 27.1 克 9.82 重量%的丙烯酸水溶液和 24.6 克包含 50/50 重量%磷酸三丁酯

-ISOPAR-K 烃的有机萃取剂。密封该反应器，用氮气吹扫三次，然后加热至 140℃。以 100 rpm 搅拌该混合物 30 分钟。以 30 rpm 搅拌同时使混合物沉降 2 小时。沉降之后，在 140℃，从含水相和有机相取出样品。两个相进行滴定，测定丙烯酸浓度。所获得结果列于下面表 5。

表 5

在 140℃，用水从 50/50 重量%磷酸三丁酯-ISOPAR-K 烃萃取剂反萃取丙烯酸

反萃取温度 ℃	原料溶液 AA, 重量%	含水相中 AA 重量%	萃取剂相中 AA 重量%	分配系数 D
140	9.82	4.12	5.11	1.24

由实施例 3、4 和 5 的数据可知，可进行反萃取并再循环丙烯酸和萃取剂。由这些数据还可以知道，反萃取宜在较高温度下进行。

实施例 6

在一容器中放入包含 9.99 重量%丙烯酸和 19.98 重量%3-羟基丙酸的水溶液，并与等体积的含 50 重量%磷酸三丁酯的 ISOPAR-K 烃溶液的有机萃取剂混合。将该容器置于一振动器上，以 230 rpm，于 22℃振动 30 分钟，以 4500 rpm 对混合物离心 5 分钟。从含水相分离有机相，如前面所述用 HPLC 测定各相中丙烯酸和 3-羟基丙酸的量。预期有机萃取剂中丙烯酸和 3-羟基丙酸的浓度分别为 7.15 重量%和 0.87 重量%。预期含水相中丙烯酸和 3-羟基丙酸浓度分别为 3.90 重量%和 21.07 重量%。

将上述含 7.15 重量%丙烯酸的有机相放入 Parr 反应器，与等重量蒸馏水混合。该反应器用氮气吹扫几遍，然后加热至 140℃。以 100 rpm 搅拌该混合物 30 分钟，然后以 30 rpm 搅拌 2 小时，使两相分离。测定有机相和含水相的丙烯酸浓度。预期有机相包含约 3.72 重量%丙烯酸，含水相包含约 2.99 重量%丙烯酸。

期望用有机萃取剂对最初水溶液进行多段萃取并随后用水对含有丙烯酸的萃取剂进行多段萃取能实现从丙烯酸近乎完全地分离 3-羟基丙酸。这样可以使丙烯酸以及萃取剂再循环。

实施例 7

在一容器中放入包含 12.51 重量%丙烯酸和 25.05 重量%3-羟基丙酸的水溶

液，并与等体积的异丙基醚混合。将该容器置于一振动器上，以 230 rpm，于 22 °C 振动 30 分钟，以 4500 rpm 对混合物离心 5 分钟。从含水相分离有机相，如前面所述用 HPLC 测定各相中丙烯酸和 3-羟基丙酸的量。预期有机萃取剂中丙烯酸和 3-羟基丙酸的浓度分别约为 9.79 重量%和 1.85 重量%。进行多段萃取，以实现从 3-羟基丙酸近乎完全地分离丙烯酸。

上述异丙基醚中约 9.79 重量%的丙烯酸与蒸馏水混合(10:3 比例)，并将它们加到烧瓶中。在约 100 mm Hg 的减压和室温下蒸馏除去异丙基醚。期望蒸馏能在几分钟内完成。期望烧瓶中残留的水溶液含有约 25 重量%丙烯酸。含水丙烯酸以及蒸馏出的异丙基醚可以再循环。

由实施例 6 和 7 可知，期望多段萃取能几乎得到完全分离丙烯酸(AA)和 3-羟基丙酸(3-HP)，因此产生相对纯的 3-HP 产物。而且，期望能再循环丙烯酸和萃取剂。

已经参考具体实施方式详细描述了本发明，但应理解，在本发明原理和范围之内可以进行不包括在此具体所述内的其它变化和修改。