



(10) 授权公告号 CN 115135706 B

(45) 授权公告日 2023.08.29

(21) 申请号 202180015501.5

(22) 申请日 2021.02.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115135706 A

(43) 申请公布日 2022.09.30

(30) 优先权数据
62/978,338 2020.02.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IL2021/050189 2021.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/165964 EN 2021.08.26

(73) 专利权人 三W有限公司
地址 以色列内坦亚

(72) 发明人 T·沙皮拉 T·格林纳
A·J·哈诺伊

(74) 专利代理机构 北京汉智嘉成知识产权代理
有限公司 11682
专利代理师 金洁 郇春艳

(51) Int.Cl.
C08J 11/16 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
C12P 7/56 (2006.01)
C12P 41/00 (2006.01)
C12N 9/04 (2006.01)
C12N 9/24 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102482369 A, 2012.05.30
CN 109072260 A, 2018.12.21
US 2006036062 A1, 2006.02.16

审查员 王雪艳

权利要求书3页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

用于乳酸生产和聚乳酸回收利用的方法和系统

(57) 摘要

提供了与聚乳酸的化学回收利用联合的从有机废物生产乳酸的工业发酵,以便以高产率得到乳酸。

1. 一种从聚乳酸(PLA)和有机废物的联合回收利用生产L-乳酸盐的方法,所述方法包括下述步骤:

(a)用金属氧化物或氢氧化物水解PLA废物,以获得包含L-乳酸盐单体和第一平衡离子的PLA水解浆液;

(b)将有机废物在发酵罐中,在碱性化合物存在下用产乳酸微生物发酵,以获得包含L-乳酸盐单体和第二平衡离子的发酵液,

其中所述第一和第二平衡离子是相同的;或者其中对所述第一和第二平衡离子中的至少一者进行离子交换,从而获得相同的第一和第二平衡离子;

(c)任选地将所述步骤(a)的PLA水解浆液、步骤(b)的发酵液或包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液的混合物与D-乳酸降解酶或利用D-乳酸的微生物接触以消除D-乳酸盐单体,从而获得L-乳酸盐单体;以及

(d)纯化包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液或步骤(c)的L-乳酸盐单体的混合物,从而获得L-乳酸盐。

2. 权利要求1所述的方法,其中步骤(a)和步骤(b)以任何顺序或同时进行。

3. 权利要求1所述的方法,其中所述包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液的混合物通过在发酵期间向乳酸发酵罐逐步添加PLA水解浆液来获得。

4. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中步骤(a)在50℃至90℃范围内的温度下进行。

5. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中步骤(a)进行1至12小时范围内的一段时间。

6. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中步骤(a)进行12至36小时范围内的一段时间。

7. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述步骤(a)的金属氧化物或氢氧化物与步骤(b)的碱性化合物是相同的化合物。

8. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述第一和第二平衡离子是不同的。

9. 权利要求8所述的方法,其中对所述步骤(a)的氢氧化物浆液和步骤(b)的发酵液中的至少一者进行离子交换,从而得到相同的第一和第二平衡离子。

10. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述步骤(b)中的碱性化合物是金属氧化物、碳酸盐或氢氧化物。

11. 权利要求1所述的方法,其中所述金属氧化物包括MgO、CaO中的至少一者及其混合物或组合。

12. 权利要求10所述的方法,其中所述金属氧化物包含MgO、CaO中的至少一者及其混合物或组合,或者其中所述碳酸盐包括CaCO₃、MgCO₃中的至少一者及其混合物或组合。

13. 权利要求1所述的方法,其中所述氢氧化物包括NaOH、KOH、NH₄OH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂中的至少一者及其混合物或组合。

14. 权利要求10所述的方法,其中所述氢氧化物包括NaOH、KOH、NH₄OH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂中的至少一者及其混合物或组合。

15. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述乳酸盐是L-乳酸镁盐。

16. 权利要求15所述的方法,其中所述L-乳酸镁为结晶形式。

17. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,还包括在步骤(a)之前预处理所述PLA废物。
18. 权利要求17所述的方法,其中预处理包括选自研磨、削片、切碎、铣削及其组合的机械预处理。
19. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其还包括对所述在步骤(a)中得到的PLA水解浆液进行固液分离。
20. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述有机废物包含内源的D-乳酸、L-乳酸或两者。
21. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述有机废物选自食品废物、城市废物、农业废物、植物材料及其混合物或组合。
22. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述PLA废物包含聚L-乳酸(PLLA)和聚D-乳酸(PDLA)。
23. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中进行步骤(c)。
24. 权利要求23所述的方法,其中所述步骤(c)中的D-乳酸降解酶是D-乳酸氧化酶。
25. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中所述得到的L-乳酸盐通过结晶、重结晶、蒸馏、分配、硅胶色谱、制备型HPLC中的至少一者及其组合来纯化。
26. 权利要求1至3中的任一项所述的方法,其中将所述得到的L-乳酸盐酸化以形成L-乳酸,用于随后的聚乳酸形成。
27. 一种通过聚乳酸(PLA)废物的回收利用来生产L-乳酸镁盐的方法,所述方法包括下述步骤:
 - (a) 用选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵的碱水解PLA废物,以获得包含L-乳酸盐单体和选自钠、钾和铵的平衡离子的PLA水解浆液;
 - (b) 任选地进行用酸中和所述PLA水解浆液和除去未水解的PLA废物中的至少一者;以及
 - (c) 向所述步骤(a)或(b)的PLA水解浆液添加镁盐,从而沉淀L-乳酸镁盐。
28. 权利要求27所述的方法,其中所述碱是氢氧化钠。
29. 权利要求27或28所述的方法,其中步骤(a)在50°C至90°C范围内的温度下进行。
30. 权利要求27或28所述的方法,其中步骤(a)进行1至24小时范围内的一段时间。
31. 权利要求30所述的方法,其中步骤(a)进行1至12小时范围内的一段时间。
32. 权利要求27或28所述的方法,其中所述碱相对于所述PLA废物过量。
33. 权利要求27或28所述的方法,其中所述PLA废物相对于所述碱过量。
34. 权利要求27或28所述的方法,其中进行步骤(b),并且其中所述酸选自盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸及其组合。
35. 权利要求27或28所述的方法,其中进行步骤(b),并且其中除去未水解的PLA废物包括固液分离。
36. 权利要求27或28所述的方法,其中所述步骤(c)中的镁盐以固体形式添加。
37. 权利要求27或28所述的方法,其中步骤(c)中的镁盐作为水性溶液添加。
38. 权利要求27或28所述的方法,其中所述步骤(c)中的镁盐是硫酸镁。
39. 权利要求27或28所述的方法,其中对所述得到的L-乳酸镁进一步进行后续纯化。
40. 权利要求27或28所述的方法,其中将所述L-乳酸镁与源自于有机废物发酵的L-乳

酸镁合并,然后进行后续纯化。

用于乳酸生产和聚乳酸回收利用的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及有机废物和聚乳酸的双重回收利用。具体来说,提供了与聚乳酸(PLA)的化学回收利用联合的用于将有机废物回收利用成乳酸的方法和系统。

背景技术

[0002] 乳酸发酵

[0003] 近年来,由于乳酸在生物塑料的制造中具有组件的能力,乳酸发酵,即通过微生物发酵从糖源生产乳酸,引起了人们的兴趣。乳酸可以被聚合,以形成生物可降解且可回收利用的聚酯聚乳酸(PLA),其被认为是从石油制造的塑料的潜在替代品。PLA被用于制造各种不同产品,包括食品包装物、一次性用品、纺织和卫生产品行业中的纤维等。

[0004] 出于各种不同考量,通过发酵生物过程生产乳酸优于化学合成方法,所述考量包括环境问题、成本和通过化学合成产生大多数工业应用所需的对映异构纯乳酸的困难度。常规发酵过程通常基于产生乳酸作为糖类发酵的主要代谢终产物的产乳酸微生物的厌氧发酵。对于PLA的生产,将在所述发酵期间产生的乳酸从发酵液分离并通过各种不同过程纯化,然后对纯化的乳酸进行聚合。

[0005] 乳酸具有手性碳原子,因此以两种对映异构体形式D-和L-乳酸存在。为了产生适合于工业应用的PLA,进入生产过程的D-或L-乳酸必须被高度纯化以满足聚合所要求的规格。此外,为了产生一种分离的对映异构体(L或D),通常使用只产生L-乳酸盐对映异构体或只产生D-乳酸盐对映异构体的乳酸菌。

[0006] 在目前可用的商业化过程中,用于乳酸发酵的糖源通常是含有淀粉的可再生来源,例如玉米和木薯根。也已提出了其他来源,例如富含纤维素的甘蔗渣。通常,乳酸菌可以利用还原糖如葡萄糖和果糖,但不具有降解多糖如淀粉和纤维素的能力。因此,为了利用此类多糖,所述过程需要添加糖酵解酶类,并通常与化学处理相组合,以降解多糖并释放出还原糖。

[0007] 已提出的用于乳酸发酵的其他糖源是复杂有机废物,例如来自于城市、工业和商业来源的混合食品废物。有机废物是有利的,因为它与其他用于乳酸发酵的糖源相比容易获得并且更加廉价。

[0008] 混合食品废物通常包含不同比例的还原糖(葡萄糖、果糖、乳糖等)、淀粉和木质纤维材料。混合食品废物还含有内源的D,L-乳酸(例如来自于乳制品或运输期间的自然分解),需要去除其中之一以便利用所述废物作为生产光学纯乳酸(L-或D-乳酸)的底物。转让给本发明的申请人的WO 2017/122197公开了双重作用乳酸(LA)利用细菌,其被遗传修饰以分泌多糖降解酶例如纤维素酶、半纤维素酶和淀粉酶,可用于处理有机废物,以消除所述废物中存在的乳酸和降解复杂多糖。

[0009] 有机废物例如混合食品废物的特征还在于糖类含量的高度可变性,并且它的组成因批次不同而异,某些批次可能富含糖类,与其相比其他批次具有低的糖类含量。因此,基于有机废物的乳酸发酵过程可能导致产率因批次不同而异,并且在某些情况下得到的乳酸

产率非常低。

[0010] 聚乳酸(PLA)回收利用

[0011] 从可再生资源生产的PLA是石油来源的塑料的一种替代物,它在制造诸如食品包装物等的产品中的使用持续增长。由于PLA在一次性最终产品中的存在越来越多,因此确保PLA在处置后得到充分处理是非常重要的。与热塑性树脂例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯不同,PLA易发生热降解。因此,当回收含有PLA和上述塑料的混合物的产品时,最好将PLA分离以避免回收料流的污染。

[0012] PLA的回收选项包括填埋、堆肥、厌氧消化(生物气生产)、焚烧和化学回收利用组成单体。化学回收利用优于其他方法,因为单体可以重新用于生产新的PLA。

[0013] 市场上的一种常见形式的PLA是共聚物PDLLA(聚(D-L-)乳酸),主要由PLLA(由L-乳酸制成)和少量PDLA(由D-乳酸制成)组成。市场上存在的很大一部分PLA塑料含有少量PDLA,其在水解后释放出D-乳酸。所述水解的材料还可能含有在水解过程中通过外消旋形成的未知量的D-LA。对于D-乳酸和L-乳酸来说,进入PLA生产过程通常都需要光学纯度超过99%。因此,PLA回收利用过程应解决异构体分离问题。两种对映异构体的化学分离成本高,通常使用液体或固体对映选择性膜或高效液相色谱(HPLC)。

[0014] Cam、Hyon和Ikada(1995) *Biomaterials*, 16(11):833-43报道了高分子量聚(L-丙交酯)在碱性介质中的降解。所述研究测试了分子量和形态对水解降解的影响。降解在37°C下,在0.01N NaOH溶液中进行。

[0015] Siparsky、Voorhees和Miao(1998) *Journal of environmental polymer degradation*, 6(1):31-41报道了聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)在水性乙腈溶液中的水解。

[0016] Xu、Crawford和Gorman(2011) *Macromolecules*, 44(12):4777-4782报道了温度和pH对聚乳酸刷的降解的影响。

[0017] Chauliac(2013)“将聚乳酸聚合物水解成L-乳酸的热化学过程及其使用工程化改造的微生物的纯化的开发”(Development of a thermochemical process for hydrolysis of polylactic acid polymers to L-lactic acid and its purification using an engineered microbe), 博士论文, 佛罗里达大学, UMI编号:3583516, 提出了一种PLA聚合物的消费后使用方法。在这种方法中,热水解是第一步,然后从水解的材料中除去D-LA,以产生可以重新导入所述聚合物本身的生产中的纯L-LA。热水解在NaOH存在下使用水进行。从得到的糖浆除去D-LA使用缺少所鉴定的所有三种L-乳酸脱氢酶的大肠杆菌来实现。

[0018] Wadsö和Karlsson(2013) *Polymer Degradation and Stability*, 98(1):73-78报道了用于测量含有羧酸酯的聚合物的碱水解的焓的两项研究。使用了两种材料:聚(乙酸乙烯酯)PVAc薄膜和聚(乳酸)PLA纤维。降解使用氢氧化钠和氢氧化钾在30°C下进行。

[0019] Elsayy等(2017) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79:1346-1352, 综述了聚乳酸(PLA)及其复合材料的水解降解。

[0020] Motoyama等(2007) *Polymer Degradation and Stability*, 92(7):1350-1358报道了MgO催化剂对聚L-乳酸解聚成L,L-丙交酯的影响。

[0021] WO 2015/112098公开了一种从具有聚乳酸的塑料(基于PLA的塑料)制造丙交酯的方法,所述方法包括制备基于PLA的塑料,通过醇解或水解加速塑料中聚乳酸的分解,以提

供低分子量聚乳酸,以及所述低分子量聚乳酸的热分解,以提供丙交酯。此外,所述方法还包括在所述制备步骤后最小化所述基于PLA的塑料尺寸,以及在所述低分子量聚乳酸的热分解后纯化丙交酯。

[0022] U.S.7,985,778公开了一种用于分解和回收在组成结构中具有酯键的合成树脂的方法,所述方法包括进行水解处理,然后进行分离收集处理。在水解处理中,将含有待分解和回收的合成树脂的制品在等于或低于所述合成树脂的熔点的处理温度下暴露于在饱和水蒸气压下填充的水蒸气气氛。所述待处理制品中的合成树脂被在处理温度下产生的水蒸气水解以产生分解产物,然后再聚合成含有酯键的合成树脂。所述分离收集处理是将通过水解处理产生的分解产物分离成液体组分和固体组分以分别收集的处理。

[0023] U.S.8,614,338公开了一种对基于聚乳酸PLA的聚合物的混合物进行立体特异性化学回收利用,以便重新形成其单体或其衍生物之一的方法。所述方法包括下述步骤:将所述聚合物的混合物悬液在能够溶解PLA级分的乳酸酯中,然后首先分离所述乳酸酯、PLA和其他溶解的杂质,其次分离不可溶的其他聚合物和杂质。然后对由此获得的含有PLA的溶液通过酯交换进行催化解聚反应,以便形成低聚酯。然后在给定的时间停止所述通过酯交换进行的解聚反应,并分离残留的乳酸酯。然后使由此得到的低聚酯经历环化反应,以便产生丙交酯,其最后被立体特异性纯化,以便获得内消旋丙交酯含量在0.1%至40%之间的纯化的丙交酯级分。

[0024] U.S.8,431,683和U.S.8,481,675公开了一种用于回收利用必定含有PLA的聚合物共混物的方法,所述方法包括研磨,压实,溶解在PLA溶剂中,除去未溶解的污染的聚合物,醇解解聚反应和纯化步骤。

[0025] U.S.8,895,778公开了聚酯例如消费后的聚乳酸的解聚。超声波诱导的内爆可用于促进解聚。在作为解聚催化剂的碱金属的有机或离子盐例如碳酸钾和氢氧化钠存在下将消费后的PLA暴露于作为悬浮介质的甲醇,以高产率提供高质量的乳酸单体。

[0026] U.S.2018/0051156公开了一种增强/加速聚合物(例如含有可水解键的聚合物)解聚的方法,所述方法通常包括将包含可水解键的聚合物与溶剂和醇接触,以给出其中聚合物基本上溶解的聚合物混合物,其中所述接触在等于或低于聚合物混合物沸点的温度下进行。可以从其中分离得到的解聚的聚合物(包括例如单体和/或低聚物)。这样的方法可以在相对温和的温度和压力条件下进行。在某些实施方式中,所述聚合物是聚乳酸。

[0027] 对于PLA的高成本效益的化学回收利用以及水解的PLA与现有LA/PLA生产过程的成功整合,仍存在着需求。

[0028] 对于提高乳酸生产、特别是从有机废物生产乳酸的产率,也仍然存在着需求。

发明内容

[0029] 本发明提供了通过有机废物和PLA废物的联合回收利用高效生产立体异构纯的乳酸盐、特别是L-乳酸盐的方法和系统。更具体来说,本发明将通过有机废物的乳酸发酵来生产L-乳酸盐单体与PLA化学水解成其组成单体(L-和任选的D-乳酸盐单体)整合在一起。正如本文中公开的,将通过发酵产生的L-乳酸盐单体和通过PLA的化学水解产生的乳酸盐单体合并并在单一下游纯化和回收过程中纯化,以获得纯的L-乳酸盐。在某些实施方式中,将所述从PLA水解得到的乳酸盐单体与发酵完成后通过发酵产生的L-乳酸盐单体合并。或者,

将通过PLA水解产生的乳酸盐单体补充到其中通过有机废物的发酵来生产L-乳酸盐单体的乳酸生产反应器中,随后对所述补充的乳酸盐单体和新产生的L-乳酸盐单体进行单一纯化过程,以获得纯的L-乳酸盐。然后将所述纯化的L-乳酸盐酸化成L-乳酸,并用于新PLA的生产中。

[0030] 正如本文中公开的,乳酸发酵在碱性化合物存在下进行,所述碱性化合物在发酵期间调节pH,产生包含L-乳酸盐单体和平衡离子的发酵液。所述PLA水解使用金属氧化物或氢氧化物进行,产生包含乳酸盐单体(L-和任选的D-)和平衡离子的水解浆液。根据本发明的在发酵期间使用的碱性化合物和用于PLA水解的金属氧化物或氢氧化物产生L-乳酸盐单体和可能相同或不同的平衡离子,每种可能性代表独立的实施方式。当使用相同的平衡离子时,可以将所述L-乳酸盐单体和平衡离子合并并一起纯化,以获得纯的乳酸盐。当使用不同平衡离子时,可以将所述平衡离子中的至少一者交换,从而产生相同的平衡离子,其与所述L-乳酸盐单体一起可以进行后续的合并纯化。在某些实施方式中,所述在发酵期间使用的碱性化合物和用于PLA水解的金属氧化物或氢氧化物是相同的化合物,即PLA水解和发酵罐中的pH调节都使用相同的化合物。例如,氢氧化镁可既用作用于PLA水解的氢氧化物又用作在发酵期间用于pH调节的碱性化合物,在所述水解浆液和发酵液中都产生乳酸盐单体和镁离子,它们可以作为乳酸镁回收。在其他实施方式中,所述化合物是不同的,但产生相同的平衡离子。例如,可以使用氢氧化镁作为用于PLA水解的氢氧化物,并且可以使用碳酸镁作为在发酵期间用于pH调节的碱性化合物,在所述水解浆液和发酵液中都产生乳酸盐单体和镁离子,它们可以作为乳酸镁回收。在另外的其他实施方式中,所述化合物是不同的,但平衡离子之一被交换以产生与另一种相同的平衡离子,用于后续纯化。例如,可以使用氢氧化钠作为用于PLA水解的氢氧化物,并且可以使用氢氧化镁作为在发酵期间用于pH调节的碱性化合物。然后将水解浆液中的钠离子与镁离子交换,从而在所述水解浆液和发酵液中都产生乳酸盐单体和镁离子,它们可以作为乳酸镁回收。在其他实施方式中,对两种平衡离子进行交换以产生相同的平衡离子,用于后续纯化。

[0031] 本发明有利地将两个过程的产物即i)从PLA水解的乳酸盐和ii)通过有机废物的发酵生产的乳酸盐整合在用于回收L-乳酸盐的单一的下游纯化过程中,因此同时节省了资本支出(CAPEX)和运行支出(OPEX)。

[0032] 此外,本发明提高了从有机废物生产L-乳酸的产率。有机废物例如混合食品废物的特征在于糖类含量的高度可变性,并且其组成因批次不同而异,某些批次可能富含糖类,与其相比其他批次具有低的糖类含量。因此,基于有机废物的乳酸发酵过程可能导致产率因批次不同而异,并且在某些情况下获得的乳酸产率非常低。从PLA水解的乳酸盐和通过有机废物的发酵产生的乳酸盐的整合增加了每个发酵周期得到的乳酸的量,从而提高乳酸发酵过程的产率并利于可重复性。

[0033] 因此,本发明的系统和方法提供了PLA和有机废物的回收利用,这是成本效率高的,并提高了L-乳酸生产的产率。

[0034] 根据第一方面,提供了一种从聚乳酸(PLA)和有机废物的联合回收利用生产L-乳酸盐的方法,所述方法包括下述步骤:

[0035] (a) 用金属氧化物或氢氧化物水解PLA废物,以获得包含L-乳酸盐单体和第一平衡离子的PLA水解浆液;

[0036] (b)将有机废物在发酵罐中,在碱性化合物存在下用产乳酸微生物发酵,以获得包含L-乳酸盐单体和第二平衡离子的发酵液,

[0037] 其中所述第一和第二平衡离子是相同的;或者其中对所述第一和第二平衡离子中的至少一者进行离子交换,从而获得相同的第一和第二平衡离子;

[0038] (c)任选地将所述步骤(a)的PLA水解浆液、步骤(b)的发酵液或包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液的混合物与D-乳酸降解酶或利用D-乳酸的微生物接触以消除D-乳酸盐单体,从而获得L-乳酸盐单体;以及

[0039] (d)纯化包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液或步骤(c)的L-乳酸盐单体的混合物,从而获得L-乳酸盐。

[0040] 在一个实施方式中,步骤(a)和步骤(b)以任何顺序或同时进行,其中每种可能性代表独立的实施方式。

[0041] 在某些实施方式中,在发酵期间将PLA水解浆液逐步添加到步骤(b)的乳酸发酵罐。根据这些实施方式,所述包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液的混合物通过在发酵期间向乳酸发酵罐逐步添加PLA水解浆液来获得。在某些实施方式中,在将所述PLA水解浆液添加到步骤(b)的乳酸发酵罐的情况下,步骤(a)可以包含过量的所述金属氧化物或氢氧化物,从而避免了在步骤(b)中向乳酸发酵罐添加所述碱性化合物用于发酵期间的pH调节的需要。

[0042] 有利的是,将通过乳酸发酵产生的L-乳酸盐单体与从PLA水解得到的L-乳酸盐单体整合在单一下游纯化过程中以获得纯化的L-乳酸盐提高了L-乳酸盐生产的总产率,这对于不能达到高乳酸滴度的糖类含量低的有机废物来说是特别有益的。在一个实施方式中,L-乳酸盐生产的总产率提高10%或更多。在另一个实施方式中,L-乳酸盐生产的总产率提高50%或更多。在又一个实施方式中,L-乳酸盐生产的总产率提高100%或更多。

[0043] 在某些实施方式中,所述乳酸盐是L-乳酸镁。在特定实施方式中,所述乳酸盐是结晶L-乳酸镁。在特定实施方式中,所述乳酸盐是结晶L-乳酸镁二水合物。

[0044] 在某些实施方式中,所述步骤(a)的金属氧化物或氢氧化物和步骤(b)的碱性化合物是相同化合物。

[0045] 在各种不同实施方式中,所述步骤(b)的碱性化合物是金属氧化物、碳酸盐或氢氧化物。每种可能性代表独立的实施方式。

[0046] 在某些实施方式中,所述金属氧化物包括MgO、CaO中的至少一者及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0047] 在其他实施方式中,所述碳酸盐包括CaCO₃、MgCO₃中的至少一者及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0048] 在某些实施方式中,所述氢氧化物包括NaOH、KOH、NH₄OH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂中的至少一者及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0049] 在一个特定实施方式中,所述步骤(a)的氢氧化物是NaOH,并且所述步骤(b)的碱性化合物是Mg(OH)₂。在另一个特定实施方式中,所述步骤(a)的氢氧化物和步骤(b)的碱性化合物是Mg(OH)₂。

[0050] 在各种不同实施方式中,所述步骤(a)中的水解在约50℃至约90℃范围内的高温下进行,例如约60℃至约90℃、约70℃至约90℃、约50℃至约80℃和约50℃至约75℃范围内

的温度,包括所述指定范围内的每个值。每种可能性代表独立的实施方式。

[0051] 在其他实施方式中,所述步骤(a)的水解进行约1至约12小时范围内的一段时间,包括所述指定范围内的每个值。在其他实施方式中,所述步骤(a)中的水解进行约12至约36小时范围内的一段时间,包括所述指定范围内的每个值。

[0052] 在其他实施方式中,步骤(a)包括使用浓度在约5至约15wt.%之间的 $Mg(OH)_2$ 水解PLA废物,以获得包含L-乳酸盐单体和镁离子的PLA水解浆液。

[0053] 在其他实施方式中,所述步骤(a)中的水解产生结晶形式的L-乳酸盐单体和第一平衡离子。在另外的其他实施方式中,所述步骤(b)中的发酵产生结晶形式的L-乳酸盐单体和第二平衡离子。

[0054] 在其他实施方式中,所述用于生产L-乳酸盐的方法还包括在步骤(a)之前预处理所述PLA废物。在特定实施方式中,预处理包括选自研磨、削片、切碎、铣削及其组合的机械预处理。每种可能性代表独立的实施方式。在其他特定实施方式中,预处理包括挤出预处理。

[0055] 在进一步的实施方式中,所述生产L-乳酸盐的方法还包括对所述在步骤(a)中获得的PLA水解浆液进行固液分离。设想了所述固液分离提供了从所述浆液去除未水解的PLA废物或杂质,例如其他聚合物、惰性材料和/或食品废物。

[0056] 根据本发明的PLA废物可以包括非PLA杂质和污染物。在某些实施方式中,在步骤(a)之前将所述PLA废物分拣,以提高所述废物中PLA相对于非PLA杂质和污染物的量。有利的是,根据本发明的PLA回收利用对所述PLA废物中存在的杂质和污染物(包括不能被成功分拣的污染物)不敏感。正如本文中公开的,所述PLA废物在碱水解后被整合到乳酸发酵液的下流纯化过程中,所述下流纯化过程同时消除源自于用作发酵底物的有机废物和PLA废物两者的污染物。

[0057] 在某些实施方式中,所述PLA废物包含聚L-乳酸(PLLA)和聚D-乳酸(PDLA)两者。

[0058] 在某些实施方式中,所述有机废物包含内源的D-乳酸、L-乳酸或其组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0059] 在某些实施方式中,在形成和/或存在D-乳酸的情况下,将所述步骤(a)的PLA水解浆液、步骤(b)的发酵液或包含步骤(a)的PLA水解浆液和步骤(b)的发酵液的混合物与D-乳酸降解酶或利用D-乳酸的微生物接触,以消除D-乳酸盐单体,从而获得L-乳酸盐单体。在特定实施方式中,所述步骤(c)中的D-乳酸降解酶是D-乳酸氧化酶。

[0060] 在某些实施方式中,所述有机废物选自食品废物、城市废物、农业废物、植物材料及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0061] 在其他实施方式中,所述得到的L-乳酸盐通过结晶、重结晶、蒸馏、分配、硅胶色谱、制备型HPLC中的至少一者及其组合来纯化。每种可能性代表独立的实施方式。

[0062] 在进一步的实施方式中,通过盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸中的至少一者及其组合将所述得到的L-乳酸盐酸化以形成L-乳酸。每种可能性代表独立的实施方式。在特定实施方式中,所述L-乳酸用于后续聚乳酸形成。

[0063] 根据第二方面,提供了一种通过聚乳酸(PLA)废物的回收利用来生产L-乳酸镁的方法,所述方法包括下述步骤:

[0064] (a)用选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵的碱水解PLA废物,以获得包含L-乳酸

盐单体和选自钠、钾和铵的平衡离子的PLA水解浆液；

[0065] (b) 任选地进行用酸中和和所述PLA水解浆液和除去未水解的PLA废物中的至少一者；以及

[0066] (c) 向所述步骤(a)或(b)的PLA水解浆液添加镁盐，从而沉淀L-乳酸镁。

[0067] 在某些实施方式中，所述碱是氢氧化钠。

[0068] 在其他实施方式中，所述步骤(a)中的水解在约50℃至约90℃范围内的高温下进行，例如约60℃至约90℃、约70℃至约90℃、约50℃至约80℃和约50℃至约75℃范围内的温度，包括所述指定范围内的每个值。每种可能性代表独立的实施方式。

[0069] 在另外的其他实施方式中，所述步骤(a)中的水解进行约1至约24小时范围内的一段时间，包括所述指定范围内的每个值。在其他实施方式中，所述步骤(a)中的水解进行约1至约12小时范围内的一段时间，包括所述指定范围内的每个值。

[0070] 在某些实施方式中，所述碱相对于所述PLA废物过量。在可选实施方式中，所述PLA废物相对于所述碱过量。

[0071] 在进一步的实施方式中，进行步骤(b)，并且所述酸选自盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸及其组合。每种可能性代表独立的实施方式。在一个实施方式中，进行步骤(b)，并且所述酸是硫酸。

[0072] 在各种不同实施方式中，进行步骤(b)，并且除去未水解的PLA废物包括固液分离。

[0073] 在其他实施方式中，所述步骤(c)中的镁盐以固体形式添加。在可选实施方式中，所述步骤(c)中的镁盐作为水溶液添加。在其他实施方式中，所述步骤(c)中的镁盐逐步添加。在特定实施方式中，所述步骤(c)中的镁盐是硫酸镁。

[0074] 在其他实施方式中，对所述得到的L-乳酸镁进一步进行后续纯化。在其他实施方式中，将所述L-乳酸镁与源自于有机废物发酵的L-乳酸镁合并，然后进行后续纯化。

[0075] 本发明的其他目的、特征和优点将从下面的描述、实施例和附图中变得清楚。

附图说明

[0076] 图1. 根据本发明的某些实施方式的合并的乳酸生产和PLA回收利用的示意图。

[0077] 图2. 根据本发明的其他实施方式的合并的乳酸生产和PLA回收利用的示意图，其中使用 $Mg(OH)_2$ 作为PLA碱水解试剂并作为乳酸发酵中调节pH的碱性化合物。

[0078] 图3. 根据本发明的其他实施方式的合并的乳酸生产和PLA回收利用的示意图，其中使用 NH_4OH 作为PLA碱水解试剂并作为乳酸发酵中调节pH的碱性化合物，并且在其中进行离子交换以便获得可以被回收并纯化的 $Mg(LA)_2$ 。

[0079] 图4. 使用氢氧化镁对薄膜PLA袋进行的碱性热水解。乳酸盐产率相对于 $Mg(OH)_2$ wt. %。

[0080] 发明详述

[0081] 本发明提供了用于合并的乳酸发酵和聚乳酸(PLA)回收利用，以高产率获得对映异构纯的L-乳酸盐的方法和系统。

[0082] 所述提供的系统和方法容易诱导PLA废物降解回到其组成单体——乳酸(LA)，并将所述LA单体高效回收利用到PLA生产过程中。尽管PLA被认为是一种可生物降解的生物塑料，但它在水性或醇性溶液中的水解速率相对低。此外，在“开放环境”中发生的PLA降解可

以被认为是废物,因为产生的乳酸不被重新使用。本发明不仅提供了PLA废物的加速降解,而且提供了PLA的成本效率高的可持续回收利用,因为从水解得到的LA单体以乳酸盐的形式提供,其随后被合并并整合到源自于有机废物的乳酸发酵液的下游纯化过程中。

[0083] 当在本文中使用时,术语“乳酸”是指具有化学式 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ 的羟基羧酸。术语乳酸或乳酸盐(去质子化乳酸)可以指乳酸的立体异构体L-乳酸/L-乳酸盐、D-乳酸/D-乳酸盐或其组合。

[0084] 对于大多数工业应用来说,需要高纯度的L-乳酸单体以便生产具有适合性质的PLA。因此,本发明的方法和系统具体来说涉及用于以高产率生产L-乳酸盐的过程,所述L-乳酸盐随后可以被转变成适合于重新使用的L-乳酸。

[0085] 具体来说,本发明提供了PLA废物和有机废物的联合回收利用。根据本文提供的原理,PLA回收利用通过PLA废物的水解进行,并且有机废物回收利用通过乳酸发酵进行,其中两个过程都产生乳酸盐单体和相同的平衡离子。应该理解,当得到的平衡离子不同时,可以对所述水解或发酵产物中的至少一者进行离子交换处理步骤,以获得相同的平衡离子。将所述从PLA的水解和乳酸发酵获得的产物合并并一起处理,以高产率获得纯的乳酸盐,优选为L-乳酸盐。然后将所述L-乳酸盐纯化,以改进的产率获得高度纯化的L-乳酸盐。在某些实施方式中,可以将所述回收的L-乳酸盐转变成乳酸并用于生产新的PLA。

[0086] 在详细解释本发明的至少一个实施方式之前,应该理解本发明的应用不限于下面的描述中阐述或实施例中示例的细节。本发明能够具有其他实施方式或者以各种不同方式实践或执行。此外还应当理解,本文中使用的短语和术语是出于描述的目的,并且不应该被当作限制。

[0087] 现在参考附图,图1提供了根据本发明实施方式的合并的L-乳酸生产和PLA回收利用的总体概述。有机废物例如城市废物、食品废物和农业废物充当产L-乳酸微生物进行L-乳酸发酵的底物。所述有机废物经历生物学过程,导致L-乳酸产生。所述生物学过程包括使用多糖降解酶(例如淀粉酶、纤维素酶)对所述废物进行酶消化,以便降解所述废物中存在的多糖并释放出适用于发酵的可溶性还原糖。所述生物学过程进一步包括通过产L-乳酸微生物进行L-乳酸发酵。由于L-乳酸的形成,发生pH的内源性下降。因此,所述发酵过程在碱性化合物存在下进行,以在发酵期间调节pH。所述碱性化合物中和pH,导致形成平衡离子,在图1中出于说明目的被表示成 X^{2+} 。应该理解,使用的碱性化合物可以包含单价阳离子,从而在发酵液中产生单价平衡离子。所述酶消化和乳酸发酵可以同时进行。或者,酶消化可以在乳酸发酵之前,在与执行发酵的反应器相同的反应器中或不同反应器中进行。每种可能性代表独立的实施方式。所述生物学过程和/或PLA水解可以进一步包括D-乳酸盐消除。D-乳酸盐消除可以在发酵结束时进行以消除有机废物中存在的D-乳酸盐,在PLA水解结束时进行以消除PLA废物中存在的或在水解期间或将发酵液与PLA水解浆液混合后产生的D-乳酸盐。每种可能性代表独立的实施方式。D-乳酸盐消除可以在与执行发酵和水解的反应器相同的反应器中或在不同反应器中进行。每种可能性代表独立的实施方式。

[0088] 根据本发明的PLA废物包括任何丢弃的PLA产品,例如从城市固体废物(=MSW)或从PLA产品的生产中剩余的工业/商业废品/废料分离的丢弃的PLA。例如,PLA废物制品可以从食品工业、医疗器械、汽车工业、家具工业和航空工业获得。每种可能性代表独立的实施方式。PLA废物通过碱水解经历分解。将在图1中出于说明的目的用 $\text{X}(\text{OH})_2$ 表示的金属氧化

物或氢氧化物与PLA废物混合。应该理解,所述使用的金属氧化物或氢氧化物可以包含单价阳离子,从而在水解浆液中与L-乳酸盐单体一起产生单价平衡离子。在所述PLA废物包括PLLA和PDLA的情况下,所述水解浆液可能还含有D-乳酸盐单体。在某些实施方式中,在发酵完成后将所述水解浆液与乳酸发酵液混合。在其他实施方式中,所述水解浆液包含过量的所述金属氧化物或氢氧化物,从而产生碱性pH,并在发酵期间被逐步添加到乳酸发酵过程中。所述碱性浆液中和发酵液的pH,从而避免了单独添加pH调节剂的需要。然后处理所述PLA水解浆液和发酵液的混合物,以获得纯化的L-LA盐。然后可以将所述L-LA盐重新酸化并聚合,以形成在PLA产品的生产中有用的PLA,从而完成PLA分解和合成以及有机废物回收利用成乳酸的循环。

[0089] 图2示出了根据本发明的某些实施方式的合并的过程,其中 $Mg(OH)_2$ 既用作PLA碱水解试剂又用作在乳酸发酵中调节pH的碱性化合物。使用 $Mg(OH)_2$ 对PLA废物进行化学降解,以获得 $Mg(LA)_2$ 。在用于pH中和的 $Mg(OH)_2$ 存在下通过产L-乳酸微生物对有机废物进行发酵,产生 $Mg(L-LA)_2$ 。将从PLA水解获得的 $Mg(LA)_2$ 和通过发酵生产的 $Mg(LA)_2$ 合并并进行酸化,以得到L-乳酸(LAH)和 $Mg(OH)_2$ 。所述LAH可用于新的PLA的合成。所述 $Mg(OH)_2$ 可以在另外的乳酸发酵和PLA水解过程中重新用于pH调节和/或PLA水解。

[0090] 图3示出了根据本发明的其他实施方式的合并的过程,其中使用 NH_4OH 作为PLA碱水解试剂并作为在乳酸发酵中调节pH的碱性化合物,并且在其中进行离子交换以便获得 $Mg(LA)_2$,其可以被回收和纯化。使用 NH_4OH 对PLA废物进行化学降解,以获得 NH_4LA 。在用于pH中和的 NH_4OH 存在下通过产L-乳酸微生物对有机废物进行发酵,产生 $NH_4(L-LA)$ 。将从PLA水解获得的 NH_4LA 和通过发酵产生的 $NH_4(L-LA)$ 合并,并与 $Mg(OH)_2$ 进行离子交换,以获得 $Mg(LA)_2$ 和 NH_4OH 。所述 $Mg(LA)_2$ 可以被回收、纯化和酸化,以获得可用于新的PLA合成的LAH。所述 NH_4OH 可以在进一步的乳酸发酵和PLA水解过程中重新用于pH调节和/或PLA水解。或者,可以通过氨气蒸发来丢弃 NH_4OH 。

[0091] 根据本发明的某些示例性实施方式,所述过程使用NaOH作为PLA碱水解试剂并使用 $Mg(OH)_2$ 作为在乳酸发酵中调节pH的碱性化合物来进行。对所述水解浆液进行离子交换以获得 $Mg(LA)_2$,然后将其与发酵液的 $Mg(LA)_2$ 合并。所述 $Mg(LA)_2$ 可以被回收、纯化并酸化,以获得LAH用于后续PLA形成。

[0092] 根据本发明的原理,所述PLA水解中存在的平衡离子(第一平衡离子)和/或发酵液中存在的平衡离子(第二平衡离子)是相同的平衡离子或被交换成相同的平衡离子。即使在水解和发酵期间产生相同平衡离子的情况下,本发明也涵盖了对所述第一和第二平衡离子进行交换以产生所需乳酸盐的实施方式。离子交换可以如本领域中已知的来进行,例如通过使用阳离子交换树脂。阳离子交换树脂是带负电荷的聚合物,其可以基于阳离子选择性的差异自由交换结合的阳离子。在本发明的范围内适合的阳离子交换树脂包括但不限于从商业来源获得的例如DOWEX™阳离子交换树脂。在其他实施方式中,离子交换可以通过使用包括但不限于盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸及其组合的适合的酸中和乳酸盐,然后将得到的乳酸暴露于包含所需平衡离子的碱或盐来进行。适合的碱包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁和氢氧化钙。每种可能性代表独立的实施方式。目前优选的是使用选自 $MgCl_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 等的镁盐,以得到乳酸镁。每种可能性代表独立的实施方式。本发明涵盖的进一步的实施方式包括使用相对于所述金属氧化物或氢氧化物过量的PLA。根据这

些实施方式,在PLA分解后,将过量的PLA从水解浆液中分离出去,然后使用如上所述的盐对所述水解浆液进行离子交换。有利的是,当使用过量的PLA时,在水解后不需用酸中和所述乳酸盐。

[0093] 根据本发明的原理的PLA废物可以在用于本发明的方法之前进行分拣,以便提高所述废物中PLA与非PLA材料相比的相对量。通常,存在三种类型的PLA聚合物:均聚物、共聚物和立体复合体。均聚物由100% L-乳酸(PLLA)或100% D-乳酸(PDLA)组成。常见的商品化PLA共聚物是PDLLA(聚(D-L-)乳酸),主要由L-乳酸以及少量的D-乳酸组成。立体复合体PLA(sc-PLA)也可以获得,其由PLLA和PDLA链组成,其中PLLA和PDLA链堆积在一起,以形成热和机械性能优于PLLA的超结构。

[0094] 因此,大多数商品化PLA包含L-乳酸作为主要组分,但也包含D-乳酸,因此在PLA化学水解后所述水解浆液中将存在两种异构体。此外,水解期间的外消旋可能造成未知的且量不可控的D-乳酸。

[0095] 不受任何理论或作用机制限制,PLA的水解通常通过表面侵蚀发生,其中酯基主要在废弃PLA的表面上水解,通过一个或多个侵蚀前沿向主体前进。当键水解的动力学比水扩散更快时,通常发生表面水解。因此,希望增加表面积从而加速水解过程。适用于增加表面积的方式包括机械预处理,例如但不限于研磨、削片、切碎和铣削。每种可能性代表独立的实施方式。在进一步的实施方式中,可以使用酶水解作为化学水解的预处理来增加表面积。在某些情况和实施方式中,可以使用挤出预处理并任选地伴有碱水解来增加所述废弃PLA的表面积。挤出预处理利用热、压缩力和剪切力的组合,导致通过挤出机的材料发生物理破坏和化学改性。可以将碱水解与挤出相结合,以提高该过程的效率。可以使用的挤出机包括但不限于单螺杆挤出机、双螺杆挤出机(包括同向旋转、反向旋转、啮合和非啮合挤出机)、多螺杆挤出机、利用加热缸和活塞来挤出进料的活塞式挤出机、利用加热齿轮泵的齿轮泵挤出机以及传送式挤出机。每种可能性代表独立的实施方式。

[0096] 应该理解,上述预处理(例如挤出)也可用作本发明的过程的一部分,顺序地跟在所述过程的一个或多个步骤之后、与所述过程的一个或多个步骤同时,或其组合。每种可能性代表独立的实施方式。也设想了其中整个过程伴有一个或多个上述预处理的实施方式。

[0097] 在某些方面和实施方式中,将所述预处理的PLA进料到包含金属氧化物或氢氧化物的碱性浆液中,用于诱导碱水解。在本发明的范围内,适合的金属氧化物包括但不限于MgO、CaO及它们混合物的组合。每种可能性代表独立的实施方式。适合在本发明的范围内使用的氢氧化物包括但不限于NaOH、KOH、NH₄OH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。目前优选的是使用氢氧化镁,从而产生乳酸镁。在将氢氧化镁用于水解时,它通常以约2至约15wt.%的浓度存在,包括所述指定范围内的每个值。其他优选的实施方式包括将氢氧化钠用于水解,从而产生乳酸钠,然后可以使用例如MgCl₂、MgCO₃、MgSO₄、Mg₃(PO₄)₂、Mg(OH)₂等对其进行离子交换,产生乳酸镁。在将氢氧化钠用于水解时,它通常以1N至约10N的浓度存在,包括所述指定范围内的每个值。

[0098] 任选地,也可以将至少一种适合于加速PLA水解的添加剂与所述金属氧化物或氢氧化物一起使用。可用于加速PLA水解的添加剂包括但不限于相转移催化剂,例如选自苯扎氯铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、甲基三丁基氯化铵和甲基三辛基氯化铵的季铵盐,每种可能性代表独立的实施方案;或选自四丁基溴化磷、四苯基氯化磷、四苯基溴化

磷和十六烷基三丁基溴化磷的季磷盐,其中每种可能性代表独立的实施方式。可用于加速PLA水解的其他添加剂包括酶催化剂,例如脂肪酶。

[0099] 水解PLA废物的步骤还可以包括用热水解代替上文详述的碱化学水解或在碱化学水解之外另外使用热水解。通常,热水解在约50°C至约90°C范围内的高温下进行,包括所述指定范围内的每个值。通常,可以使用约60°C至约90°C、约70°C至约90°C、约50°C至约80°C、约50°C至约75°C范围内的温度,包括所述指定范围内的每个值。每种可能性代表独立的实施方式。热水解的持续时间可以进行约1至约36小时范围内的一段时间,包括所述指定范围内的每个值。示例性的持续时间包括但不限于约1至约12小时、约12小时至约36小时和其间的任何持续时间。通常,热水解进行约1小时、约2小时、约4小时、约6小时、约10小时、约12小时、约14小时、约16小时、约18小时、约20小时、约22小时或约24小时。每种可能性代表独立的实施方式。

[0100] 在存在不能被水解的PLA废物粒子的情况下,可以例如通过固液分离技术如过滤或倾析将它们从所述水解浆液中分离。每种可能性代表独立的实施方式。在某些实施方式中,将乳酸盐形式的乳酸盐单体在水解步骤结束时结晶。例如,可以对PLA水解浆液进行蒸发和/或冷却,以获得乳酸盐晶体。所述晶体可以被收集并整合到本文所描述的乳酸生产过程中。

[0101] 根据本发明的原理,本文还提供了一种通过聚乳酸(PLA)废物的回收利用来生产L-乳酸镁的方法。所述方法有利地在较低温度下并以较短的持续时间(例如少于12小时、少于10小时或甚至少于5小时)提供PLA化学水解,并进一步引起更密集和更紧凑的PLA废物的分解。使用选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵的碱将PLA废物(其可能如本文中所述被预处理)水解,以获得包含L-乳酸盐单体和选自钠、钾和铵的平衡离子的PLA水解浆液。每种可能性代表独立的实施方式。目前优选的是使用氢氧化钠作为碱,从而获得包含L-乳酸盐和钠离子的PLA水解浆液。水解通常在约50°C至约90°C范围内的高温下进行约1至约36小时、优选地约1至约24小时的时段,包括所述指定范围内的每个值。示例性的温度范围包括但不限于约60°C至约90°C、约70°C至约90°C、约50°C至约80°C和约50°C至约75°C,包括所述指定范围内的每个值。每种可能性代表独立的实施方式。示例性的水解持续时间包括但不限于约1至约5小时、约1至约10小时、约1至约12小时、约1至约24小时、约12至约24小时和约12至约36小时,包括所述指定范围内的每个值。在某些实施方式中,所述碱相对于PLA废物过量,从而导致PLA浆液具有约10至约14的pH范围,包括所述指定范围内的每个值。在可选实施方式中,所述PLA废物相对于碱过量,从而导致PLA浆液具有约7至约10的pH范围,包括所述指定范围内的每个值。然后可以使用酸例如但不限于盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸及其组合对水解浆液进行中和。每种可能性代表独立的实施方式。附加地或可选地,可以例如通过固液分离技术,使用例如过滤或倾析对所述水解浆液进行未水解的PLA的去除。每种可能性代表独立的实施方式。

[0102] 然后添加镁盐以诱导L-乳酸镁的沉淀。所述镁盐可以以固体形式或作为水性溶液添加。每种可能性代表独立的实施方式。目前优选的是将镁盐作为约50至约500g/L浓度范围内的水性溶液添加,包括所述指定范围内的每个值。在某些实施方式中,将所述镁盐水性溶液在混合的同时逐步添加到所述PLA浆液。在本发明的范围内,镁盐包括但不限于 $MgCl_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 等。每种可能性代表独立的实施方式。目前优选的是添加硫

酸镁(例如七水合硫酸镁)。由此得到的L-乳酸镁盐可以进一步与或不与来自于乳酸发酵的L-乳酸镁盐一起进行下游纯化过程。

[0103] 根据本发明,用于乳酸发酵的碳源源自于有机废物。根据本发明的某些实施方式,适用的有机废物包括但不限于食品废物、城市废物的有机级分、农业废物、植物材料及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。根据本发明,食品废物涵盖植物起源的食品废物。根据本发明,食品废物涵盖家庭食品废物、商业食品废物和工业食品废物。每种可能性代表独立的实施方式。所述有机食品废物可能源自于蔬菜和水果残余物、植物、熟食、蛋白质残余物、屠宰废物及其组合。每种可能性代表独立的实施方式。工业有机食品废物可能包括工厂废物如副产品、工厂废品、市场退货或不可食用的食物部分的下脚料(例如果皮)。商业有机食品废物可能包括来自购物中心、餐厅、超市等的废物。根据本发明所述的植物材料涵盖农业废物和人造产品例如废纸。通常,有机废物包含内源D-乳酸、L-乳酸或L-和D-乳酸两者,源自于例如天然发酵过程例如乳制品中。

[0104] 乳酸发酵使用产乳酸微生物来进行。当在本文中使用时,“产LA微生物”是指产生乳酸作为糖类发酵的主要代谢终产物的微生物。目前优选的是使用只产生L-乳酸的微生物。所述产LA微生物可以天然地只产生L-乳酸,或者可以被遗传修饰以只产生L-乳酸,例如通过敲除参与不想要的D-对映异构体合成的一种或多种酶。产LA微生物包括各种不同的细菌,包括例如乳酸杆菌属物种和芽孢杆菌属物种以及真菌。

[0105] 发酵通常在如上详述的碱性化合物例如金属氧化物、碳酸盐或氢氧化物存在下进行。适合的碱性化合物包括但不限于MgO、CaO、CaCO₃、MgCO₃、NaOH、KOH、NH₄OH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂及其混合物或组合。每种可能性代表独立的实施方式。添加所述碱性化合物以将发酵液的pH调节到所需值,通常在5至7的范围内,包括所述指定范围内的每个值。所述碱性化合物还导致L-乳酸被中和成乳酸盐。在发酵期间,发酵罐中的pH由于乳酸的产生而降低,这不利地影响所述产乳酸微生物的生产率。添加碱例如氢氧化镁、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙通过中和所述乳酸调节pH,从而导致乳酸盐的形成。在其中在发酵期间将所述PLA水解浆液添加到发酵罐的实施方式中,所述PLA水解浆液可能含有过量的金属氧化物或氢氧化物。所述过量的金属氧化物或氢氧化物调节发酵罐中的pH,从而避免了对在发酵期间单独添加碱性化合物调节pH的需要。

[0106] 由用PLA水解浆液补充发酵液带来的其他优点是L-乳酸盐生产的总产率的提高,这对于糖类含量低的有机废物来说特别有益。L-乳酸盐生产的总产率通常被提高至少10%、优选地至少30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或甚至100%或更多。每种可能性代表独立的实施方式。

[0107] 通常,所述发酵步骤在厌氧或微好氧条件下,使用分批、补料分批、连续或半连续发酵来进行。每种可能性代表本发明的独立实施方式。

[0108] 在分批发酵中,将碳底物和其他组分装入反应器中,并在发酵完成时收集产物。除了上文讨论的用于pH控制的碱性化合物之外,在反应完成前不向所述反应添加其他成分。接种量通常为反应器中液体体积的约5-10%。发酵保持在基本上恒定的温度和pH下,其中pH通过添加所述碱性化合物来维持。

[0109] 在补料分批发酵中,将底物连续或顺序地进料到反应器而不移除发酵液(即产物保留在反应器中,直至运行结束)。常用补料方法包括间歇、恒定、脉冲补料和指数补料。每

种可能性代表独立的实施方式。

[0110] 在连续发酵中,将底物以固定速率连续添加到反应器,并将发酵产物连续取出。

[0111] 在半连续过程中,以一定时间间隔将一部分培养物取出并向系统添加新鲜培养基。可以无限期维持的重复补料分批培养,也被当作是半连续过程。

[0112] 乳酸发酵通常进行约1-4天或其间的任何量,例如1-2天或2-4天或3-4天,包括所述指定范围内的每个值。

[0113] 在发酵完成后,可以将发酵液通过离心澄清或通过压滤机以将固体残留物与发酵液体分离。所述滤液可以被浓缩,例如使用旋转真空蒸发器。

[0114] 根据本发明的发酵液可能含有源自于有机废物的D-乳酸。此外,D-乳酸可能存在于PLA水解浆液中,其或者来自于降解的PLA,或者在水解期间通过外消旋形成。D-LA在用于聚合的L-LA的生产中是不合乎需要的,因为它导致更多D,D-丙交酯和内消旋丙交酯的形成,这些丙交酯不利地影响PLLA终产物的质量。在形成D-LA的情况下,本发明有利地通过向单独的发酵液或水解浆液中的每一者或它们的合并混合物使用D-乳酸降解酶或利用D-乳酸的微生物来消除它。每种可能性代表独立的实施方式。

[0115] 目前优选的是使用D-乳酸氧化酶作为D-乳酸降解酶。D-乳酸氧化酶是使用O₂作为电子受体催化D-乳酸盐氧化成丙酮酸和H₂O₂的酶。所述酶使用黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)作为其催化活性的辅因子。根据本发明所述的D-乳酸氧化酶通常是可溶性D-乳酸氧化酶(而不是膜结合的)。有利的是,所述酶在发酵液中直接起作用以消除D-乳酸。在某些实施方式中,所述D-乳酸氧化酶来自于葡萄糖酸杆菌(*Gluconobacter* sp.)。在某些实施方式中,所述D-乳酸氧化酶来自于氧化葡萄糖酸杆菌(*Gluconobacter oxydans*) (参见例如GenBank登记号:AAW61807)。使用D-乳酸氧化酶从源自于有机废物的发酵液中消除D-乳酸盐描述在转让给本发明的申请人的WO 2020/208635中。

[0116] 在本发明的范围内,适合的利用D-乳酸的微生物包括但不限于缺少所有三种L-乳酸脱氢酶的大肠埃希氏杆菌。

[0117] 当在本文中使用时,“消除”在涉及D-乳酸/D-乳酸盐时,是指残留量的降低,以便对生产L-乳酸和随后聚合成适合于工业应用的聚L-乳酸的下游过程没有干扰。“残留量”是指在发酵结束时的发酵液连同PLA水解产物的处理过的混合物中的总乳酸盐(L+D)中少于1% (w/w)的D-乳酸盐,甚至更优选地少于0.5% (w/w)的D-乳酸盐。在某些特定实施方式中,D-乳酸盐的消除是在发酵结束时的发酵液连同PLA水解产物的处理过的混合物中的总乳酸盐中D-乳酸降低到少于0.5% (w/w)。

[0118] 根据进一步的方面和实施方式,将所述L-乳酸盐单体被进一步纯化。所述L-乳酸盐单体可以作为L-乳酸盐被纯化。通常,L-乳酸盐的纯化可以通过结晶、重结晶、蒸馏、分配、硅胶色谱、制备型HPLC中的至少一者及其组合来进行。每种可能性代表独立的实施方式。或者,可以进行重新酸化的步骤以便获得粗品L-乳酸,然后进行纯化步骤以获得纯化的L-乳酸。重新酸化可以如本领域中已知的来进行,例如通过使用盐酸、氢溴酸、磷酸、硫酸中的至少一者及其组合。每种可能性代表独立的实施方式。

[0119] 所述纯化过程可以包括蒸馏、提取、电渗析、吸附、离子交换、结晶以及这些方法的组合。几种方法被综述在例如Ghaffar等,(2014),*Journal of Radiation Research and Applied Sciences*,7(2):222-229;和López-Garzón等,(2014),*Biotechnol Adv.*,32(5):

873-904。或者,可以使用在单一步骤中进行乳酸的回收和向丙交酯的转化(Dusselier等,(2015),Science,349(6243):78-80)。

[0120] 在本发明的某些特定实施方式中,用于PLA水解的金属氧化物或氢氧化物和在发酵期间用于pH调节的碱性化合物产生镁离子作为平衡离子。例如,在某些实施方式中,将氢氧化镁($Mg(OH)_2$)用于PLA水解并且也用于发酵期间的pH调节。在其他实施方式中,在PLA水解中和发酵期间使用其他阳离子(例如钠或钙离子),它们如上文所述被交换成镁离子。根据这些实施方式,所述PLA水解浆液包含乳酸盐单体和 Mg^{2+} ,并且所述乳酸发酵液包含乳酸盐单体和 Mg^{2+} ,其可以作为乳酸镁回收。乳酸镁可以以结晶或无定形形式获得,每种可能性代表独立的实施方式。可以回收L-乳酸镁的任何溶剂化物或多晶型物,包括特别是结晶的L-乳酸镁二水合物。

[0121] 用于通过结晶纯化乳酸镁的一种特定下游纯化过程描述在转染给本发明的申请人的共同待决的专利申请W0 2020/110108中。所述纯化过程可以应用于在适用情况下消除D-乳酸盐单体的处理后的PLA水解浆液与发酵液的混合物。所述纯化过程包括下述步骤:

[0122] -提供已从中除去不溶性杂质的澄清的混合物,其中所述澄清可以在与PLA水解浆液混合的步骤之前或之后对所述发酵液进行,所述澄清的混合物包含可溶形式的乳酸镁,所述混合物处于45°C至75°C之间的温度下;

[0123] -将所述澄清的混合物浓缩至150-220g/L乳酸盐的浓度;

[0124] -对所述浓缩的澄清的混合物进行至少一次冷却结晶,以获得乳酸镁晶体;以及

[0125] -收集所述得到的乳酸镁晶体。

[0126] 在某些实施方式中,所述混合物被提供在55°C至65°C之间的温度下。

[0127] 不溶性杂质的分离可以包括选自下述的至少一种技术:过滤、离心、浮选、沉降、絮凝和倾析。每种可能性代表独立的实施方式。例如,不溶性杂质的分离可以使用离心和微滤来进行。

[0128] 所述澄清的混合物的浓缩可以通过蒸发、纳滤、反渗透或其组合来进行。在某些实施方式中,将所述澄清的混合物浓缩至160-220g/L乳酸盐例如170-220g/L乳酸盐、180-220g/L乳酸盐的浓度,包括所述指定范围内的每个值。

[0129] 所述至少一次冷却结晶可以在50至75°C范围内的第一温度下开始,包括所述指定范围内的每个值。在某些实施方式中,所述至少一次冷却结晶可以在50至70°C范围内的第一温度下开始,包括所述指定范围内的每个值。在其他实施方式中,所述至少一次冷却结晶可以在50至65°C范围内的第一温度下开始,包括所述指定范围内的每个值。

[0130] 所述至少一次冷却结晶步骤可以在10至1°C范围内的第二温度下结束,包括所述指定范围内的每个值。在某些实施方式中,所述至少一次冷却结晶在6至2°C范围内的第二温度下结束,包括所述指定范围内的每个值。

[0131] 所述至少一次冷却结晶的冷却速率可以在10至0.5°C/h的范围内,包括所述指定范围内的每个值。在某些实施方式中,所述冷却速率在5至1°C/h的范围内,包括所述指定范围内的每个值。

[0132] 在所述冷却结晶之前,可以将所述浓缩的混合物的pH调节到在6至7的范围内。

[0133] 所述得到的乳酸镁晶体可以通过微滤或纳滤与剩余的液体分开。所述剩余的液体可以经历浓缩,然后进行至少一次另外的冷却结晶,以便获得额外的乳酸镁晶体。在将它们

与上述液体分开后,可以将乳酸镁晶体用水性溶液或有机溶剂例如乙醇清洗并纯化。所述乳酸镁晶体的进一步处理可以包括萃取、微滤、纳滤、活性炭处理、蒸馏、干燥和研磨中的至少一者。每种可能性代表独立的实施方式。

[0134] 当在本文和随附的权利要求书中使用时,术语“约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0135] 当在本文和随附的权利要求书中使用时,单数形式包括复数指称物,除非上下文明确叙述不是如此。因此,例如对“碱性化合物”的指称包括多种此类化合物,除非上下文明确叙述不是如此。应该指出,除非上下文另有明确规定,否则术语“和”或术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0136] 提供下述实施例以便更充分地说明本发明的某些实施方式。然而,它们绝不应该被解释为限制本发明的广阔范围。本领域技术人员可以容易地设计出本文公开的原理的许多变化和修改,而不背离本发明的范围。

实施例

[0137] 实施例1

[0138] 使用氢氧化镁进行薄膜PLA袋的碱性热水解

[0139] 下面的实验测试了使用氢氧化镁对来自于消费后废物的薄膜PLA袋的水解。

[0140] 底物制备

[0141] 将PLA袋用剪刀人工剪成维度为约 $3 \times 5\text{cm}$ 的小的矩形碎片。PLA袋的每个剪下的碎片重量大约在100-200mg左右。

[0142] 实验设计

[0143] 为了评估实现PLA产品的完全降解所需的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的量,使用0(作为对照)、1、2.5、5、10和15wt.%的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,将5g PLA袋的剪切碎片在150mL DW中进行水解。反应在 90°C 进行24h。

[0144] 程序:

[0145] 所有反应均在装备有大的卵圆形磁力搅拌棒的250mL圆底烧瓶内部进行。使用粉末漏斗向每个烧瓶添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,以形成乳状悬液。将烧瓶置于油浴中,并在搅拌下加热至 90°C 保持24h。接下来,使用装备有Whatman 3号滤纸的90mm布氏漏斗将来自于每个烧瓶的悬液真空过滤。将烧瓶内部的残留物用DW洗涤并通过过滤器。滤液通常是半乳状的,并通过形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 滤饼再一次过滤,以得到澄清无色的水性溶液。将每种溶液转移到称重的圆底烧瓶中,并使用旋转蒸发器将水蒸发至干,产生白色固体。在蒸发后,将烧瓶在真空下在干燥剂中放置过夜,以除去残留的水。在完全干燥后再次称量每个烧瓶的重量并计算烧瓶内固体的总重量。然后通过RT下搅拌至少30分钟将固体溶解在DW(250mL)中。通过校准的仪器测量溶液的pH和电导率。乳酸盐使用酶法试剂盒(乳酸测试)来测量。

[0146] 用于对照实验(不使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)的程序:

[0147] 在相同条件下重复上述实验程序,但不添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在将PLA残留物过滤后,不将水性溶液蒸发至干,因为不能形成固体二乳酸镁。相反,用DW将滤液的总体积增加到250mL,并进行pH、电导率和乳酸盐测量。

[0148] 结果:

[0149] 结果概述在下面的表1和图4中。

[0150] 表1-Mg(OH)₂对薄膜PLA袋的剪切碎片的水解

[0151]	Mg(OH) ₂ Wt. %	干燥的 “白色固体”的 重量[g]	在 250mLDW 中		试剂盒测定 的乳酸盐浓 度 *[g/L]	250mL中 的乳酸 盐重量 [g]	乳酸盐 的100% 产率** [g]	乳酸盐产 率
			pH	Cond. [mS]				
[0152]	0	N/A	2.9	235	0.228 ± 0.004	0.057	6.18	0.9%
	1	6.32	5.7	3.6	11.5 ± 0.9	2.875		47%
	2.5	13.1	9.1	8.4	16.7 ± 0.3	4.175		68%
	5	8.24	9.3	8.2	17.8 ± 0.5	4.450		72%
	10	12.38	9.4	7.8	18.5 ± 1.2	4.625		75%
	15	重复	9.6	重复	18.7 ± 0.9	4.675		76%

[0153] *所述提供的乳酸盐浓度是三次测量的平均值，并且误差是相对标准偏差(RSD)。其中不添加Mg(OH)₂的对照实验的乳酸盐浓度使用DW的×10稀释液来测量，因为几乎没有PLA降解发生。

[0154] **所述100%产率计算假定所有PLA均降解成乳酸盐单元。由于PLA的每个重复单元的分子量为72Da并且乳酸盐分子量为89Da，在水解后由于添加了水分子，总重量必须增加 $89/72=1.236$ 倍。因此，在PLA完全水解的情况下，5.0gPLA应给出 $5.0 \times 1.236=6.18$ g乳酸盐。因此，根据上述15wt.%的实施例，4.675g乳酸盐对应于 $(4.675/6.18) \times 100\%=76\%$ 产率。

[0155] 在水解悬液过滤后获得的水性溶液中，可能仍存在PLA的低分子量低聚物。设想了这是观察到澄清溶液的原因。尚未实现超过76%的产率。

[0156] 似乎5wt.%Mg(OH)₂提供了与10和15wt.%相近的PLA水解水平，正如由这些浓度的Mg(OH)₂获得的乳酸盐的量相近所证实的。

[0157] 与乳酸生产线的整合：

[0158] 将作为在5% Mg(OH)₂中水解的结果形成的含有乳酸盐的溶液成功地添加到酸性(pH=5.5)乳酸发酵液中。pH提高到pH=6.8，并对所述溶液进行下游处理(DSP)程序以产生纯的乳酸镁晶体，如转让给本发明的申请人的共同待决的专利申请W0 2020/110108中所述。

[0159] 实施例2

[0160] 使用氢氧化钠对PLA颗粒进行碱性热水解

[0161] 将50gPLA颗粒(Ingeo™Biopolymer 4032D, NatureWorks LLC.)添加到装备有冷凝器和温度计的250ml三颈烧瓶。添加150ml15MNaOH并将烧瓶加热至80℃。测得pH为13.5。

[0162] 在快速降解3.5小时后，浓度达到320g/L，并且随着时间推移乳酸盐浓度仅略微进一步提高。21.5小时后，乳酸盐浓度停止提高(终浓度为340g/L)，并将反应冷却至室温。

[0163] 使用烧结玻璃漏斗过滤PLA残留物,得到澄清溶液。测得最终pH为12.9,这适合于额外的PLA降解。

[0164] 将所述溶液用浓 H_2SO_4 中和,然后在搅拌下逐滴添加280ml七水硫酸镁溶液(300g/L)。使用烧结玻璃漏斗过滤形成的 $MgLa_2 \cdot 2H_2O$ 沉淀物,用丙酮清洗,并在80°C下干燥至最终重量为64gr。将滤液在搅拌下逐滴添加到500ml丙酮中,然后继续搅拌1小时。使用烧结玻璃漏斗过滤形成的沉淀物,用丙酮洗涤并在80°C干燥。产率:74%产率。

[0165] 将所述乳酸镁沉淀物添加到乳酸发酵液中,随后进行下游处理(DSP)程序以产生纯的L-乳酸镁晶体。

[0166] 上述具体实施方式的描述将如此充分地揭示本发明的总体性质,使得其他人可以通过使用当前知识容易地修改和/或改编这些具体实施方式以适应于各种不同应用,而无需过多实验并且不背离所述通用概念,因此,这些改编和修改应该并且旨在所公开的实施方式等同物的含义和范围之内理解。应该理解,本文中使用的短语或术语是出于描述而不是限制的目的。在不背离本发明的情况下,用于执行所公开的各种不同功能的手段、材料和步骤可以采取各种不同的替代形式。

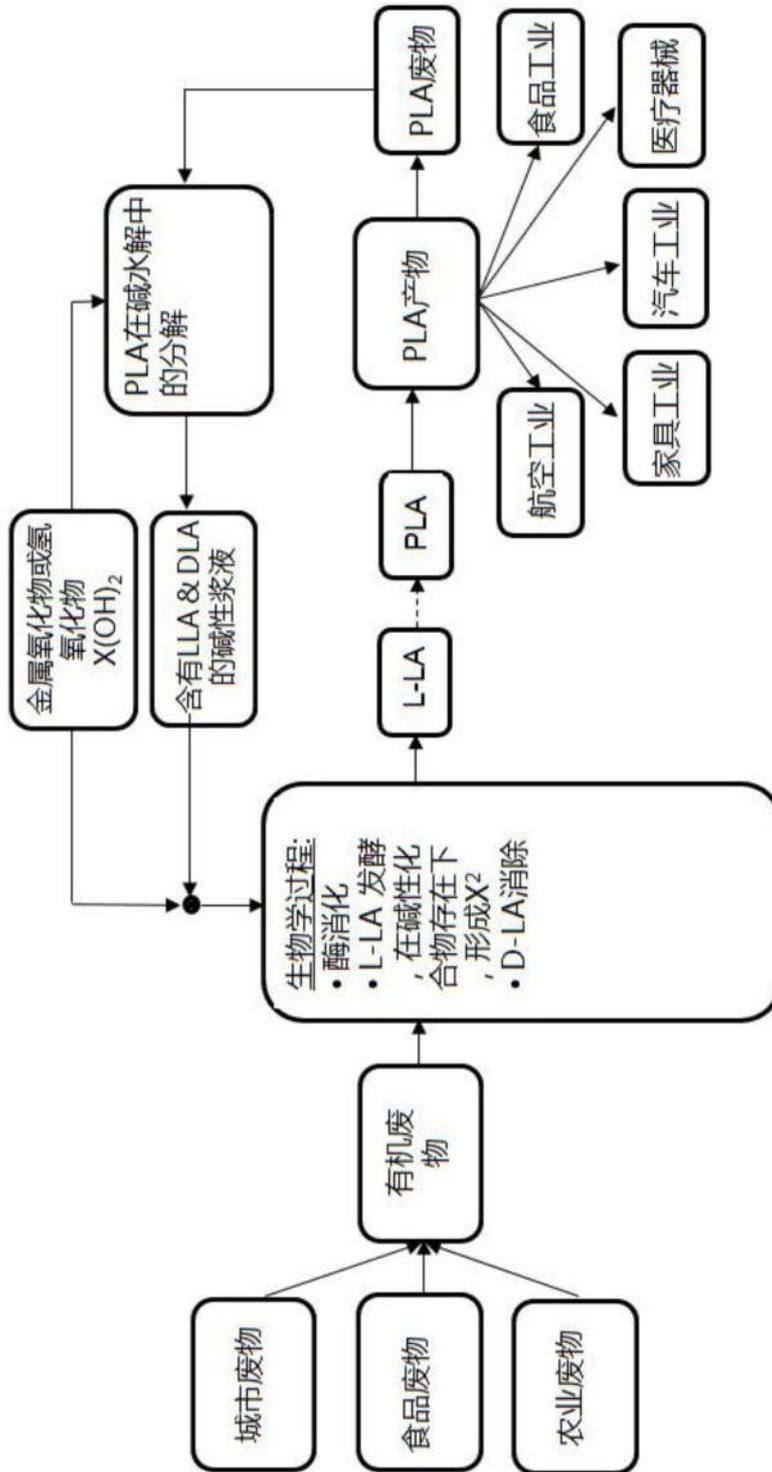


图1

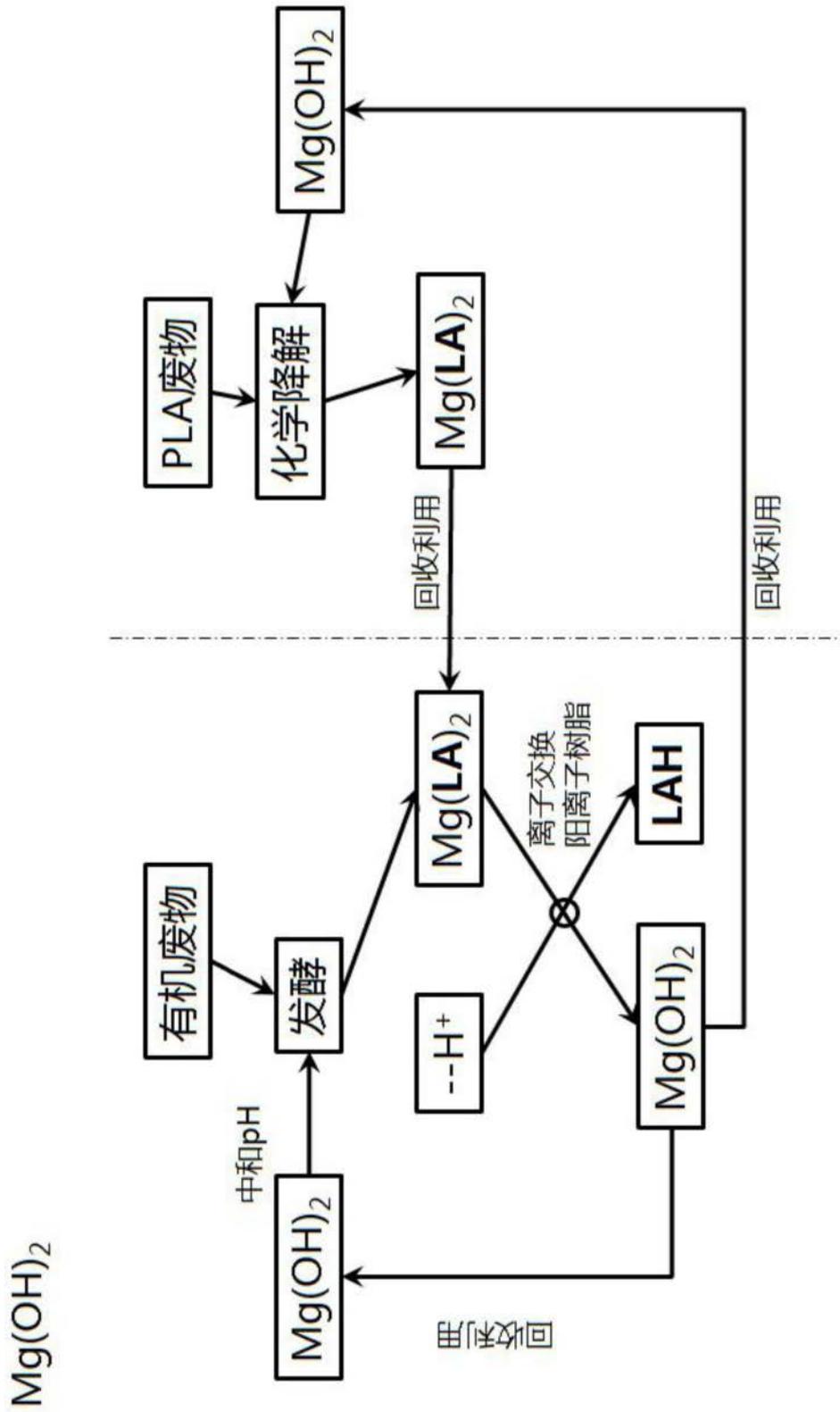


图2

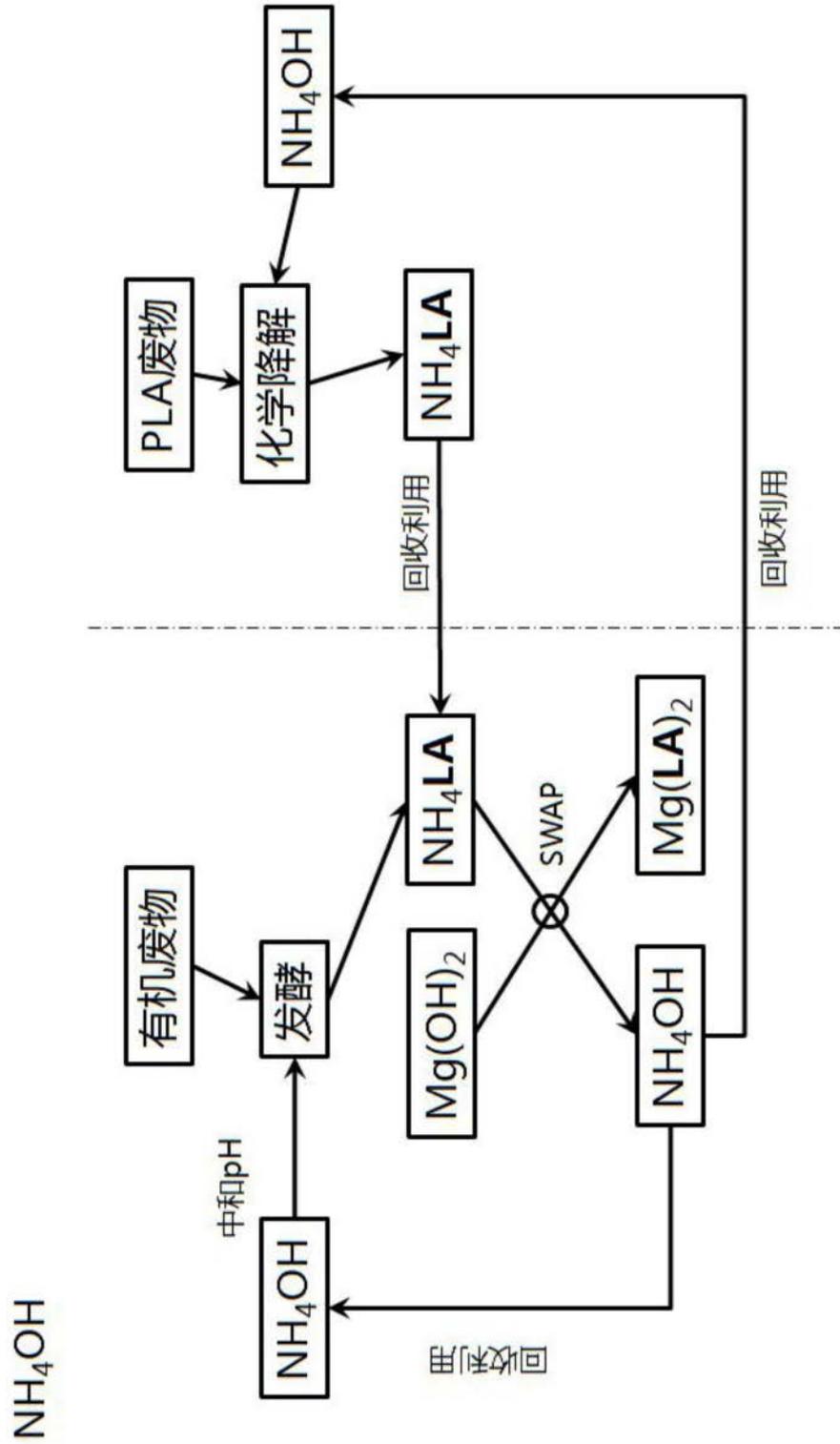


图3

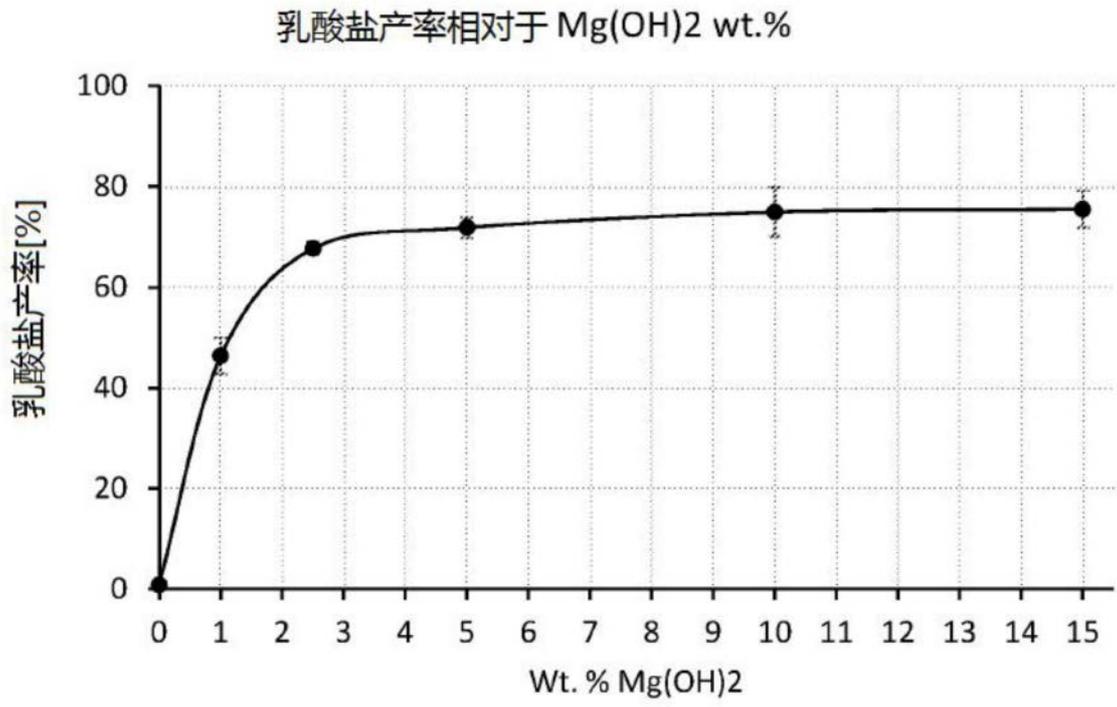


图4