



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102703531 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201210158077. 2

1-3.

(22) 申请日 2012. 05. 21

CN 102277292 A, 2011. 12. 14, 参见具体实施方式.

(73) 专利权人 济南国力生物科技有限公司
地址 250013 山东省济南市解放路 41 号小
红楼二楼

CN 102251010 A, 2011. 11. 23, 全文.

审查员 王金凤

(72) 发明人 高艳华 袁博 任明

(74) 专利代理机构 济南日新专利代理事务所
37224

代理人 谢省法

(51) Int. Cl.

C12P 7/54(2006. 01)

C12P 7/10(2006. 01)

C12P 19/14(2006. 01)

C12R 1/02(2006. 01)

C12R 1/865(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102061323 A, 2011. 05. 18, 参见实施例

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法

(57) 摘要

发明提供一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法,该方法以含 55 ~ 65 重量份的纤维素、25 ~ 33 重量份的木质素、2 ~ 12 重量份的工业木糖废渣为原料,按如下步骤进行 :a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 2 ~ 3Mpa 条件下处理 ;b. 取 a 步骤经预处理的原料按照原料 : 水 = 1:1 ~ 10 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,然后置入糖化罐中,加入纤维素酶酶解得糖化液 ; c. 向 b 步骤的糖化液中加入活性干酵母和醋酸菌,进行同时发酵,然后脱水,得产品。

1. 一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法,其特征在于该方法按如下步骤进行:

a. 将工业木糖废渣原料或秸秆或麦草加入蒸汽爆破机,在 2 ~ 3Mpa 条件下,预处理 90 ~ 150s ;所述的工业木糖废渣原料是木糖渣、糠醛渣、低聚木糖生产残渣;

b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料或秸秆或麦草按照原料或秸秆或麦草:水 = 1:1 ~ 10 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 10 ~ 20%,磨浆粒度为 40 ~ 80 目,然后置入糖化罐中,在温度为 45 ~ 60℃、pH 值为 4 ~ 6 条件下,按 500 ~ 1500 单位 /g 工业木糖废渣原料或秸秆或麦草量配比取纤维素酶,分 2-4 次加入,间隔时间为 6 ~ 10 小时,酶解 20 ~ 28h,然后再经过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 15 ~ 20% 的糖化液;

c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 0.1 ~ 1% 配比加入活性干酵母进行发酵,控制发酵温度为 30 ~ 45℃,前 8h 通气,培养 24h 后当酒精度在 0.5 ~ 2% 时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 30 ~ 45℃,控制发酵时间为 48 ~ 60h,然后将发酵液送蒸馏塔蒸馏,得产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法,其特征在于所述的纤维素酶由外切 β -葡聚糖酶、内切 β -葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶以任意配比组合而成。

3. 根据权利要求 1 所述的一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法,其特征在于 b 步骤所述的 pH 值为 5 ~ 5.5。

一种利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产醋酸的方法,属生物工程领域,具体地说涉及一种以木糖渣、糠醛渣、低聚木糖生产残渣及秸秆、麦草等富含纤维素的物质为原料快速生产醋酸的方法。

背景技术

[0002] 醋酸是重要的化学中间体和化学反应溶剂,由其可以衍生出几百种下游产品,被广泛地应用于医药、合成纤维、轻工、纺织、皮革、农药、炸药、橡胶、金属加工、食品以及精细有机化学品的合成等多种工业领域,是近几年世界上发展较快的一种重要的基础有机化工原料。自 1999 年以来,世界醋酸需求的年增长率在 3% -5% 之间,需求增长最快的是中国。目前,我国醋酸生产能力约在 350 万吨,但都是采用化学合成法生产。

[0003] 我国玉米产量 1.44 亿吨,玉米芯约占玉米产量的三分之一左右,约 5000 万吨。玉米芯生产木糖、糠醛、低聚木糖等产品后的残渣约占玉米芯处理总量的 60%,目前,这些废渣作为废料被烧掉或扔掉,既浪费了大量可再生资源,又污染了环境。玉米芯生产木糖、糠醛、低聚木糖后的废渣中半纤维素和大部分灰分已经除去,其主要成分为纤维素,约占 40-65%,是一种非常好的可再生资源。

[0004] 另外,微生物液体发酵法生产醋酸工艺流程可分为糖化——酒精发酵——醋酸发酵三部分,发酵周期在 80-100h。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种利用含纤维素的工业废渣为原料,减少粮食消耗,并缩短生产周期的利用纤维素快速深层发酵生产醋酸的方法。

[0006] 本发明的目的可通过如下技术措施来实现:

[0007] 该方法以含 55 ~ 65 重量份的纤维素、25 ~ 33 重量份的木质素、2 ~ 12 重量份的工业木糖废渣为原料,按如下步骤进行:

[0008] a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 2 ~ 3Mpa 条件下,预处理 90 ~ 150s;

[0009] b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料按照原料:水 = 1:1 ~ 10 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 10 ~ 20%,磨浆粒度为 40 ~ 80 目,然后置入糖化罐中,在温度为 45 ~ 60°C、pH = 4 ~ 6 条件下,按 500 ~ 1500 单位/g 工业木糖废渣原料量配比取纤维素酶,分 2-4 次加入,间隔时间为 6 ~ 10 小时,酶解 20 ~ 28h,然后再经过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 15 ~ 20% 的糖化液;

[0010] c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 0.1 ~ 1% 配比加入活性干酵母进行发酵,控制发酵温度为 30 ~ 45°C,前 8h 通气,培养 24h 后当酒精度在 0.5 ~ 2% 时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 30 ~ 45°C,控制发酵时间为 48 ~ 60h,然后脱水,得产品。

[0011] 本发明的目的还可通过如下技术措施来实现:

[0012] 所述的工业木糖废渣原料是木糖渣、糠醛渣、低聚木糖生产残渣或秸秆、麦草等富含纤维素的废弃物;所述的工业废渣原料是木糖渣;所述的纤维素酶由外切 β -葡聚糖酶、

内切 β -葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶以任意配比组合而成;b 步骤所述的 $\text{pH} = 5 \sim 5.5$ 。

[0013] 纤维素酶是一种由多种水解酶组成的复合酶系,它由外切 β -葡聚糖酶、内切 β -葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶以任意配比组合而成,可将纤维素最终分解为葡萄糖。该酶作用条件温和,对酶解的条件要求不高,单位酶活力为:20 万单位/g,酶解温度为 $45 \sim 60^\circ\text{C}$,酶解时的 pH 值在 $4 \sim 6$ 之间。该纤维素酶经毒理安全性检测,确认其安全无毒。

[0014] 调节木糖渣浆液的 pH 为 $5.0 \sim 5.5$,控制温度为 $45 \sim 55^\circ\text{C}$,按 $500 \sim 1500$ 单位/g 工业木糖废渣原料分 3 次加入纤维素酶,间隔时间为 $6 \sim 10$ 小时。酶解时间控制在 $20 \sim 28\text{h}$,此时糖度达到 $4 \sim 5\text{Bx}$,还原糖量为 $3.8 \sim 4.5\text{BX}$,其中葡萄糖量为 $70 \sim 90\%$ 。酶解结束后渣液再经过板框过滤、膜浓缩技术等浓缩至固形物浓度为 $15 \sim 20\%$ 。

[0015] 将活性干酵母按照 $0.1 \sim 1\%$ 的添加量加入到糖化液中发酵,将温度控制在 $30 \sim 45^\circ\text{C}$,前 8h 适当通气,培养 24h 后酒精度在 $0.5 \sim 2\%$,此时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 $30 \sim 45^\circ\text{C}$,培养 $48 \sim 60\text{h}$,醋酸含量达到 $10 \sim 13\%$ 时发酵结束。将发酵液送蒸馏塔蒸馏,醋酸的纯度为 $90 \sim 99\%$ 。

[0016] 本发明的优点:

[0017] 1) 本发明使木糖渣废弃物成为醋酸的生产原料和重要资源,为解决木糖渣等纤维废弃物再利用难题提供了一条思路和技术路线,同时解决了木糖渣的污染问题,有利于保护环境。

[0018] 2) 本发明采用发酵技术生产纤维醋酸,可减少醋酸工业对粮食原料的依赖,使醋酸生产原料来源更广阔。使用工业废渣及富含纤维素的秸秆、麦草等,实现了废物的综合利用,附加值高,增加企业的综合效益。

[0019] 3) 本发明采用高温酵母和醋酸菌同时发酵制备纤维醋酸,发酵周期缩短 $16 \sim 20\text{h}$,醋酸产品得率高, $3.2 \sim 3.8$ 吨木糖渣可转化成 1 吨纤维醋酸。

[0020] 若利用高温酵母与醋酸菌进行液体混合发酵,使酒精发酵与醋酸发酵同步进行,可大大缩短发酵周期,将其控制在 $48 \sim 60\text{h}$ 。

附图说明

[0021] 图 1 是本发明实施例的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 实施例 1:

[0023] 取含 65 重量份的纤维素、25 重量份的木质素、12 重量份的木糖渣为原料,按如下步骤进行:

[0024] a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 2Mpa 条件下,预处理 150s ;

[0025] b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料按照原料:水 = $1:1$ 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 20% ,磨浆粒度为 80 目,然后置入糖化罐中,在温度为 45°C 、 $\text{pH} = 6$ 条件下,按 1500 单位/g 工业木糖废渣原料量配比取由外切 β -葡聚糖酶、内切 β -葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶以任意配比组合而成的纤维素酶,分 4 次加入,间隔时间为 6 小时,酶解 28h ,然后再经板框过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 15% 的糖化液;

[0026] c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 1% 配比加入活性干酵母进行发酵,控制

发酵温度为 45℃,前 8h 通气,培养 24h 后当酒精度在 0.5%时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 30℃,控制发酵时间为 60h,将发酵液送蒸馏塔蒸馏,得纯度为 95%的纤维醋酸。

[0027] 实施例 2:

[0028] 取含 55 重量份的纤维素、30 重量份的木质素、6 重量份的木糖渣为原料,按如下步骤进行:

[0029] a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 3Mpa 条件下,预处理 90s;

[0030] b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料按照原料:水 = 1:10 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 10%,磨浆粒度为 40 目,然后置入糖化罐中,在温度为 60℃、pH = 4 条件下,按 500 单位/g 工业木糖废渣原料量配比取由外切 β-葡聚糖酶、内切 β-葡聚糖酶和 β-葡萄糖苷酶以任意配比组合而成的纤维素酶,分 2 次加入,间隔时间为 10 小时,酶解 20h,然后再经板框过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 20%的糖化液;

[0031] c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 0.1%配比加入活性干酵母进行发酵,控制发酵温度为 30℃,前 8h 通气,培养 24h 后当酒精度在 2%时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 45℃,控制发酵时间为 48h,将发酵液送蒸馏塔蒸馏,得纯度为 90%的纤维醋酸。

[0032] 实施例 3:

[0033] 取含 58 重量份的纤维素、28 重量份的木质素、10 重量份的木糖渣为原料,按如下步骤进行:

[0034] a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 2.5Mpa 条件下,预处理 100s;

[0035] b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料按照原料:水 = 1:7 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 13%,磨浆粒度为 70 目,然后置入糖化罐中,在温度为 50℃、pH = 5 条件下,按 900 单位/g 工业木糖废渣原料量配比取由外切 β-葡聚糖酶、内切 β-葡聚糖酶和 β-葡萄糖苷酶以任意配比组合而成的纤维素酶,分 3 次加入,间隔时间为 7 小时,酶解 25h,然后再经板框过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 17%的糖化液;

[0036] c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 0.7%配比加入活性干酵母进行发酵,控制发酵温度为 40℃,前 8h 通气,培养 24h 后当酒精度在 1.5%时加入醋酸菌,进行同时发酵,温度控制在 8℃,控制发酵时间为 57h,将发酵液送蒸馏塔蒸馏,得纯度为 97%的纤维醋酸。

[0037] 实施例 4:

[0038] 取含 60 重量份的纤维素、30 重量份的木质素、8 重量份的木糖渣为原料,按如下步骤进行:

[0039] a. 将工业木糖废渣原料加入蒸汽爆破机,在 2.5Mpa 条件下,预处理 120s;

[0040] b. 取 a 步骤经预处理的工业木糖废渣原料按照原料:水 = 1:5 重量份配比加入水入磨浆机磨浆,控制磨浆重量浓度为 15%,磨浆粒度为 60 目,然后置入糖化罐中,在温度为 55℃、pH = 5.5 条件下,按 1000 单位/g 工业木糖废渣原料量配比取由外切 β-葡聚糖酶、内切 β-葡聚糖酶和 β-葡萄糖苷酶以任意配比组合而成的纤维素酶,分 3 次加入,间隔时间为 8 小时,酶解 24h,然后再经板框过滤、膜浓缩至固形物重量浓度为 18%的糖化液;

[0041] c. 向 b 步骤的糖化液中按照糖化液重量 0.5%配比加入活性干酵母进行发酵,控

制发酵温度为 38℃, 前 8h 通气, 培养 24h 后当酒精度在 1.2% 时加入醋酸菌, 进行同时发酵, 温度控制在 38℃, 控制发酵时间为 55h, 将发酵液送蒸馏塔蒸馏, 得纯度为 99% 的纤维醋酸。

[0042] 实施例 5 :

[0043] 用糠醛渣代替木糖渣, 其他同实施例 1-3。

[0044] 实施例 6 :

[0045] 用低聚木糖生产残渣代替木糖渣, 其他同实施例 1-3。

[0046] 实施例 7 :

[0047] 用秸秆纤维废弃物代替木糖渣, 其他同实施例 1-3。

[0048] 实施例 8 :

[0049] 用麦草纤维废弃物代替木糖渣, 其他同实施例 1-3。

