



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103804172 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201210442789. 7

(22) 申请日 2012. 11. 08

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 高大成 李晓姝

(51) Int. Cl.

C07C 51/47(2006. 01)

C07C 51/43(2006. 01)

C07C 55/21(2006. 01)

C07C 55/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种提高有机酸产品质量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种提高有机酸产品质量的方法。该方法包括：终止发酵液进行预处理以除去菌体，然后进行酸化使有机酸结晶析出，获得有机酸结晶液，有机酸结晶液经过滤，所得有机酸滤饼与水混合打浆，再经过滤得到有机酸滤饼，经干燥得到有机酸粗产品。本发明方法不仅降低了有机酸粗产品的灰分和总氮，而且节省了大量的水资源，通过进一步的精制更容易得到聚合级产品。

1. 一种提高有机酸产品质量的方法,包括:

I、终止发酵液进行预处理以除去菌体,然后进行酸化使有机酸结晶析出,获得有机酸结晶液;

II、有机酸结晶液经过滤得到有机酸滤饼;

III、将有机酸滤饼与水混合打浆,再经过滤得到有机酸滤饼;其中有机酸滤饼与水混合打浆,水用量为有机酸滤饼重量的 50wt%~500wt%,所述的混合打浆的温度为 50℃~130℃,打浆搅拌时间为 30~60min,过滤温度为 60℃~110℃;

IV、步骤 III 得到的有机酸滤饼,经干燥得到有机酸粗产品。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 IV 中,滤饼与水混合打浆,水用量为有机酸滤饼重量的 100wt%~300wt%,所述的混合打浆的温度为 60℃~110℃,打浆搅拌时间为 30~60min,过滤温度为 60℃~110℃。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:将步骤 II、III 中过滤得到的滤液冷却降温至 20℃~30℃,使其中溶解的有机酸析出,过滤并回收有机酸。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 I 所述终止发酵液为微生物利用液蜡发酵而得到的代谢产物,其中含有的有机酸分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$,其中 n 为 10-18,有机酸是单一一种有机酸,或者是混合有机酸。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 I 所述酸化的 pH 值为 2.0~4.0,加热温度为 80℃~100℃,酸化所用的酸是任意浓度的 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 或 H_3PO_4 。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 IV 中,将滤饼与水混合打浆的次数为一次或多次,所述打浆用水为工业用水、自来水、软化水或去离子水。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 I 中,在酸化之前进行预处理以除去菌体的方法采用下列至少一种:

(1)将终止发酵液加热到 75℃~90℃,进入微滤和/或超滤装置,脱除菌体等,得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液;

(2)将终止发酵液加热至 85℃~100℃并静置,分去上层的液蜡,然后降温至 60℃~90℃,经过微滤和/或超滤装置,过滤除去菌体等杂质得到滤液,得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液;

(3)将终止发酵液加热至 75℃~100℃,加碱调节 pH 值至 8~14,静置分层,然后分去上层残留的液蜡,下层的菌体和发酵清液降温至 60℃~90℃,经过微滤和/或超滤装置,过滤除去菌体等杂质,得到的滤液再进行酸化,得到机酸盐结晶液;

(4)~(6)在方法(1)、方法(2)或方法(3)经微滤和/或超滤装置过滤所得的滤液中加入吸附剂,经吸附脱色后,过滤得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于:所用的吸附剂为活性炭、活性白土中的一种或多种,加入量为有机酸干基重量的 0.5 wt%~5.0wt%,吸附时间为 30min~60min。

一种提高有机酸产品质量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高有机酸产品质量的方法，特别是从发酵液中获得较高质量有机酸粗产品的方法。

背景技术

[0002] 本发明所指的有机酸分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$ ，其中 n 为 10-18，该类有机酸难溶于水，是微生物利用液蜡等发酵而得到的代谢产物。其发酵液是复杂的多相体系，其中含有未反应的碳源、微生物细胞及碎片、未利用的培养基和代谢产物以及微生物的分泌物等，尤其是其中含有大量蛋白质和灰分等杂质，给该种类有机酸粗品的提取及进一步精制生产聚合级产品带来了困难。为了达到聚合级精制的原料要求，提取的有机酸粗品需要大量的水洗涤其中包埋的灰分和蛋白等，浪费了大量的宝贵水资源。

[0003] CN01142806.6 公开了一种长链二元酸的精制方法。其中长链二元酸粗产品即干粉的提取方法为：将发酵终止液在 30~90℃ 温度下，在碱性环境中静置分层，取出发酵清液和菌体加入活性炭脱色，同时除去菌体，再将脱色清液酸化结晶后，冷却降至室温，再进行过滤和水洗，最后干燥得二元酸干粉。该方法中在酸化结晶后，一般需要冷却至室温后进行过滤，然后再用大量的洗涤水进行洗涤以除去滤饼中的灰分和蛋白质等杂质，这样过滤所得滤饼比较致密，即使采用大量的水洗涤滤饼，洗涤后的滤饼中依然包含较多的灰分和蛋白质，为后续的精制增加了难度。而且，还浪费了大量的水资源，又为废水的处理增加了难度。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足，本发明提供了一种提高有机酸产品质量的方法。本发明方法不仅降低了有机酸粗产品的灰分和总氮，而且节省了大量的水资源，通过进一步的精制更容易得到聚合级产品。

[0005] 本发明的提高有机酸产品质量的方法，包括：

I、终止发酵液进行预处理以除去菌体，然后进行酸化使有机酸结晶析出，获得有机酸结晶液；

II、有机酸结晶液经过滤得到有机酸滤饼；

III、将有机酸滤饼与水混合打浆，再经过滤得到有机酸滤饼；其中有机酸滤饼与水混合打浆，水用量为有机酸滤饼重量的 50wt%~500wt%，优选为 100wt%~300wt%，所述的混合打浆的温度为 50℃~130℃，优选 60℃~110℃，打浆搅拌时间为 30~60min，过滤温度为 60℃~110℃；

IV、步骤 III 得到的有机酸滤饼，经干燥得到有机酸粗产品。

[0006] 本发明方法中，步骤 I 所述终止发酵液为微生物利用液蜡发酵而得到的代谢产物，其中含有的有机酸分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$ ，其中 n 为 10-18，有机酸可以是单一一种有机酸，也可以是混合有机酸。

[0007] 本发明方法中,步骤 I 所述的酸化可以采用常规方法进行。所述酸化的 pH 值为 2.0~4.0,加热温度为 80℃~100℃。本发明上述酸化所用的酸可以是任意浓度的 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 或 H_3PO_4 。

[0008] 步骤 II 中,有机酸结晶液采用常规方式过滤。

[0009] 步骤 IV 中,滤饼不采用在线洗涤的方式,而是将滤饼取出与热水混合打浆的处理方法。根据对有机酸粗品的质量要求,可选择性增加热水打浆处理的次数。所述的打浆用水可为工业用水、自来水、软化水、去离子水,优选为去离子水。为节约资源,过滤温度与热水打浆的温度相同,不需额外的降温或升温。

[0010] 本发明方法中,步骤 II 或步骤 III 提及的过滤得到的滤液,进行冷却降温,冷却温度一般为使有机酸充分结晶为止,温度一般为 20℃~30℃,以回收其中有机酸,提高产品纯度。

[0011] 本发明方法可以提高单一种类的有机酸粗品质量,也可以提高混合有机酸粗品质量。

[0012] 本发明方法中,所得的有机酸粗产品可以作为进一步精制的原料,由于粗产品中灰分和蛋白质等微小难脱除的杂质含量少,更容易进行精制,并容易达到聚合级产品的要求。

[0013] 本发明方法中,有机酸滤饼不采用在线的水洗涤的方式,而是将滤饼取出与热水混合打浆的处理方法。将滤饼与热水在搅拌的作用下充分混合,使滤饼中包埋的灰分和蛋白等杂质完全释放到水溶液中,并在随后热过滤过程中,更进一步脱除有机酸中的杂质,提高了粗品的纯度,相比在线洗涤滤饼的方式,节约了大量的水资源。这对保证后续精制提纯装置的稳定运转,简化精制提纯步骤,提高产品合格率等方面,具有重要的作用,对后续合成工程塑料等聚合产品的质量影响也是非常明显的。

[0014] 本发明方法,在获得高纯度有机酸产品的同时,还具有工艺过程简单,能耗低,物料消耗少等优点。

具体实施方式

[0015] 下面通过实施例进一步说明本发明的提高有机酸粗品质量的方法。本发明中,wt% 为质量分数。

[0016] 本发明方法中,终止发酵液中含有液蜡、菌体、未利用的培养基、代谢产物以及微生物分泌物等,尤其是其中含有大量蛋白质、色素等杂质。本发明步骤 I 中,在酸化之前进行预处理以除去菌体等杂质,预处理可以采用本领域通常的方法,如可以采用下列至少一种方案:

(1)将终止发酵液加热到 75℃~90℃,进入微滤和/或超滤装置,脱除菌体等,得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液;

(2)将终止发酵液加热至 85℃~100℃并静置,分去上层的液蜡,然后降温至 60℃~90℃,经过微滤和/或超滤装置,过滤除去菌体等杂质得到滤液,得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液;

(3)将终止发酵液加热至 75℃~100℃,加碱调节 pH 值至 8~14,静置分层,然后分去上层残留的液蜡,下层的菌体和发酵清液降温至 60℃~90℃,经过微滤和/或超滤装置,过滤

除去菌体等杂质,得到的滤液再进行酸化,得到机酸盐结晶液。

[0017] (4)~(6)在方法(1)、方法(2)或方法(3)经微滤和/或超滤装置过滤所得的滤液中加入吸附剂,经吸附脱色后,过滤得到的滤液再进行酸化,得到有机酸结晶液;其中所用的吸附剂为活性炭、活性白土等中的一种或多种,优选为活性炭,加入量为有机酸干基重量的0.5~5.0wt%,优选为0.5wt%~2.0wt%,吸附时间为30min~60min。

[0018] 实施例 1

取200ml由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸发酵液,浓度为160g/l的发酵液,加热90℃,并调节pH10,静置约2h,然后分去上层液蜡。下层的菌体和发酵清液降温至80℃,经过陶瓷微滤膜过滤得到有机酸盐滤液。用 H_2SO_4 将有机酸盐滤液的pH值调至3.0,加热至80℃,得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸结晶液。

[0019] 将80℃的 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸结晶液过滤,得到有机酸湿滤饼。将滤饼与90ml去离子水混合打浆,加热至100℃,搅拌条件下混合60min,有机酸浆液在100℃下过滤得到有机酸粗品。粗产品质量见表1。

[0020] 实施例 2

取200ml由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{13}H_{24}O_4$ 有机酸发酵液,浓度为154g/l的发酵液,加热85℃,经陶瓷微滤膜过滤得到有机酸盐滤液,向其中加入0.5g活性炭,脱色30min后过滤。用 H_2SO_4 将脱色滤液的pH值调至3.0,加热至85℃,得到 $C_{13}H_{24}O_4$ 有机酸结晶液。

[0021] 将85℃的 $C_{13}H_{24}O_4$ 有机酸结晶液过滤,得到有机酸湿滤饼。将滤饼与60ml去离子水混合打浆,加热至95℃,搅拌条件下混合60min,有机酸浆液在95℃下过滤得到有机酸粗品。粗产品质量见表1。

[0022] 实施例 3

取200ml由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{14}H_{26}O_4$ 有机酸发酵液,浓度为176g/l的发酵液,加热至80℃,经陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体及残余的液蜡得到有机酸盐滤液。于滤液中加 H_2SO_4 调节pH值至2.4,并加热至85℃,得到 $C_{14}H_{26}O_4$ 有机酸结晶液。

[0023] 将85℃的 $C_{14}H_{26}O_4$ 有机酸结晶液过滤,得到有机酸湿滤饼。将滤饼与70ml去离子水混合打浆,加热至110℃,搅拌条件下混合60min,有机酸浆液在110℃下过滤得到有机酸粗品。粗产品质量见表1。

[0024] 实施例 4

取200ml浓度为155g/l的 $C_{13}H_{24}O_4$ 和 $C_{14}H_{26}O_4$ 有机酸发酵液,加热至80℃,经陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体得到滤液。向其中加入0.5g活性炭,脱色30min后过滤,于脱色滤液中加 H_2SO_4 调节pH值至3.0,并加热至70℃,得到混合 $C_{13}H_{24}O_4$ 和 $C_{14}H_{26}O_4$ 有机酸结晶液。

[0025] 将70℃的 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸结晶液过滤,得到有机酸湿滤饼。将滤饼与90ml去离子水混合打浆,加热至70℃,搅拌条件下混合60min,有机酸浆液在70℃下过滤得到有机酸粗品。粗产品质量见表1。

[0026] 实施例 5

取200ml由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸发酵液,浓度为160g/l的发酵液,加热至80℃,经过陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体得到滤液。向滤液中加入0.5g的活性炭脱色并过滤,得到脱色液。用硫酸将脱色液的pH值调至3.0,加热至95℃,得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸结晶液。

[0027] 将 95℃的 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸结晶液过滤,得到有机酸湿滤饼。将滤饼与 100ml 去离子水混合打浆,加热至 95℃,搅拌条件下混合 60min,有机酸浆液在 95℃下过滤得到有机酸粗品。粗产品质量见表 1。

[0028] 比较例

本例有机酸粗品的获得,采用 CN01142806.6 公开的方法。

[0029] 取 200ml 由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 有机酸发酵液,浓度为 160g/l 的发酵液,将发酵液加热到 80℃,经过陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体得到滤液。向滤液中加入 0.5g 的活性炭脱色并过滤。用硫酸将滤液的 pH 值调至 3.0,加热至 95℃,然后缓慢降温至 30℃ 过滤,得到滤饼,并用水洗涤滤饼三次,共用水 300ml,得到有机酸粗品。粗品质量见表 1。

[0030] 表 1 有机酸粗产品质量

项目	总酸含量, wt%	灰分, wt%	总氮, $\mu\text{g/g}$
实施例 1	99.23	0.012	38
实施例 2	99.90	0.019	46
实施例 3	99.95	0.008	27
实施例 4	99.97	0.032	65
实施例 5	99.89	0.013	36
比较例 1	98.97	0.170	112