



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101898935 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 01

(21) 申请号 201010221640. 7

(22) 申请日 2010. 07. 09

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

申请人 张家港华美生物材料有限公司

(72) 发明人 方云进 李宁 韩冰

(51) Int. Cl.

C07C 31/20(2006. 01)

C07C 29/76(2006. 01)

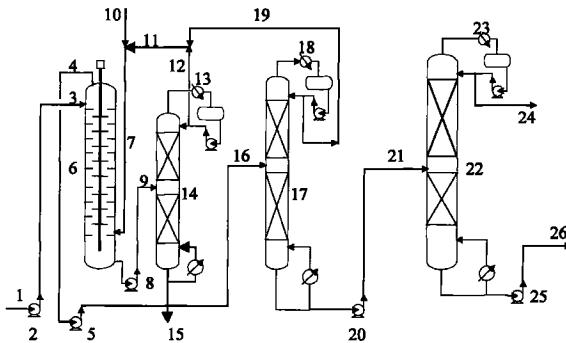
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

从发酵液中萃取分离 1, 3-丙二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从发酵液中萃取分离 1, 3-丙二醇的方法, 其依次包括: 将含 1, 3-丙二醇的发酵液与萃取剂直接在萃取塔中接触萃取、萃取剂回收、萃取剂再生及精馏等步骤, 完成从发酵液中分离纯化 1, 3-丙二醇及副产物 2, 3-丁二醇, 1, 3-丙二醇的萃取率大于 92%。采用本发明所述技术方案所获的 1, 3-丙二醇, 其纯度在 99. 5wt% 以上。本发明的分离纯化工艺简单、流程短、投资低, 分离得到的 1, 3-丙二醇纯度高、收率高。



1. 从发酵液中萃取分离 1,3-丙二醇的方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

(1) 将除去菌体的含 1,3-丙二醇的发酵液与萃取剂直接在萃取塔中接触;

(2) 将步骤(1)中获得的萃余相在精馏塔 1 中进行常压精馏,塔顶回收萃取剂,塔釜废水排出;

(3) 将步骤(1)中获得的萃取相,在精馏塔 2 中进行精馏,压力 3~150kPa,回流比 0.2~5,从塔顶再生萃取剂,循环使用,1,3-丙二醇及副产物 2,3-丁二醇从塔釜馏出;

(4) 步骤(3)所得的塔釜料液进入精馏塔 3 进行精馏,压力 1~70kPa,回流比 0.3~4.0,从塔顶出 2,3-丁二醇产品,塔釜出 1,3-丙二醇产品。

其中:所说的萃取剂为 C₄~C₆ 的直链、含有支链或环状结构的脂肪醇;所说的发酵液为以甘油作为底物进行发酵所得的发酵液。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,其中所说的萃取剂为由 C₄~C₆ 的直链、含有支链或环状结构的脂肪醇。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,其中所说的萃取剂最佳为正丁醇、戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇(3-甲基-1-丁醇)、仲戊醇、3-戊醇、叔戊醇(2-甲基-2-丁醇)、3-甲基-2-丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、2-己醇、2-乙基丁醇、2-甲基戊醇、环戊醇、环己醇。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,其中所说的萃取塔为传质单元数为 3~30 的筛板萃取塔、转盘萃取塔、振动筛板塔、脉冲筛板塔、填料萃取塔。

5. 如权利要求 1~4 中任意一项所述的方法,其特征在于,其中所用的精馏塔 1 为理论塔板数为 5~40 的板式塔或填料塔;精馏塔 2 为理论塔板数 10~60 的板式塔或填料塔;精馏塔 3 为理论塔板数 15~70 的板式塔或填料塔。

从发酵液中萃取分离 1,3-丙二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学分离工程领域,涉及一种 1,3-丙二醇的分离提取方法,具体地说,涉及一种从发酵液(以甘油为底物经微生物发酵获得)中利用直接萃取技术提取 1,3-丙二醇的方法。

背景技术

[0002] 1,3-丙二醇(1,3-PDO)是一种用途广泛的基础化工原料,特别是用于合成性能优良的聚酯产品 PTT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)。

[0003] 至今,制备 1,3-丙二醇的方法主要分为两大类:其一是化学合成法(如环氧乙烷法和丙烯醛法等),由于化学合成法存在着反应条件苛刻、副反应较多及成本较高等缺陷,从而限制了 1,3-丙二醇的规模化生产及应用;其二是生物转化法[以甘油或葡萄糖为底物,经克雷伯氏肺炎杆菌(Klebsiella pneumoniae),弗氏柠檬菌(Citrobacter freundii)或丁酸梭状芽孢杆菌(Clostridium butyricum)等菌种发酵获得 1,3-丙二醇],生物转化法以其独具的优势(发酵条件温和对环境友好)以及原料甘油价格因生物柴油的发展而大幅度降低等,正越来越引起人们的重视。

[0004] 生物法合成 1,3-丙二醇的发酵液有以下几个特点:(1)发酵液中 1,3-丙二醇的浓度较低,现有的生物法通过甘油发酵合成 1,3-丙二醇的技术中,发酵液中的 1,3-丙二醇浓度一般<10% (wt)、即 100g/L。(2)发酵液中有较多的盐份,一般在 0.5%~3% 左右。(3)1,3-丙二醇的沸点比水要高得多。(4)1,3-丙二醇属于强极性物质。(5)发酵液中还存有乙醇、2,3-丁二醇、丁酸、乙酸等副产物以及菌体和残余的培养基等。因此如何高效、低成本地从发酵液中分离提取 1,3-丙二醇成为本领域研究热点。

[0005] 现有的从发酵液中分离提取 1,3-丙二醇的方法主要有:

[0006] (i) 浓缩蒸发、精馏法(US. Pat. No. 5, 254, 467, JP2002-155000A 和 CN1951887);

[0007] (ii) 液液萃取法(清华大学学报(自然科学版),2001,41(12):53-55;Biotech. Prog. 1999, 13(2), 127-130 和 US. Pat. No. 5, 008, 473);

[0008] (iii) 阳离子树脂吸附提取法(US 20020133049);

[0009] (iv) 分子筛法(Chem. Ing. Tech., 1990, 62(9), 748-750, Chem. Ing. Tech., 1992, 64(8):727-728 和 J. Prakt. Chem., 1994, 336(5), 404-407.);

[0010] (v) 反应-萃取耦合法(Biotechnol. Prog. 2000, 16, 76-79、CN1634823A、CN100364947C、CN100509727C 等);

[0011] (VI) 醇沉法(CN1460671、CN1880290);

[0012] (VII) 双水相萃取法(CN101012151A);

[0013] (VIII) 盐析法(CN1974513);

[0014] (IX) 酸析法(CN1887835, CN101033171);

[0015] (X) 膜分离法(CN101402550)。

[0016] 上述方法中,方法(i)采用蒸发浓缩、精馏技术提取 1,3-丙二醇,由于发酵液中

1,3-丙二醇浓度低,而且1,3-丙二醇的沸点比水高,需要汽化大量的水,能耗大,提取的成本高;方法(ii)采用液液萃取方法,由于所选的溶剂选择性差,分离1,3-丙二醇的效果不好,难以实现工业化;方法(iii)和(iv)采用树脂和分子筛吸附方法分离1,3-丙二醇,吸附后仍然需要脱附,1,3-丙二醇并没有获得浓缩,精馏分离的能耗仍然很大,工业化的可行性差;方法(v)中,Biotechnol. Prog. 2000, 16, 76-79. 报道采用乙醛和对二甲苯进行反应萃取分离低浓度溶液中的1,3-丙二醇,只进行了一级萃取,只有75%的2MD被萃取到有机相中,水相中仍有25%左右的2MD,收率低。CN1634823A公开了采用丙醛或丁醛等醛类化合物既作为反应剂又作为萃取剂通过反应-萃取耦合法从发酵液中分离提取1,3-丙二醇,其存在的缺陷是:(a)难以获得高纯度的1,3-丙二醇(由于既作为反应剂又作为萃取剂的醛类化合物在系统中长时间循环,易被氧化成相应的羧酸且这些羧酸的沸点与1,3-丙二醇相近);(b)生产设备易被腐蚀(同样由于所用醛类化合物长时间在线被氧化的缘故)。此外,CN1634823A所公开的方法还存在粘壁和结焦等问题,影响1,3-丙二醇分离提取的效率。CN100364947C、CN100509727C中,通过反应萃取得到了高收率的1,3-丙二醇,但是流程相对较长、投资较高。

[0017] 方法(VI)中,还是先通过浓缩,把发酵液中的大部分水先蒸发掉,然后加入醇类溶剂,使得菌体以及盐类物质析出,1,3-丙二醇进入溶剂中,再通过精馏回收溶剂,得到1,3-丙二醇产品。由于发酵液中的大部分水是通过蒸发除去的,能耗高;而且大量醇类溶剂在循环使用,挥发损耗大。方法(VII)中,在发酵液中加入大量的无机盐和亲水性有机物如醇或酮,使得发酵液分成两相或三相,1,3-丙二醇进入有机相(萃取相)中,发酵液中的盐份和水进入水相(萃余相)中。但是该方法中无机盐的回收还得花大量能耗去浓缩萃余相,而且发酵液中的有机盐份掺杂在其中,使得无机盐不能连续回收使用,一段时间就需更换,成本高。方法(VIII)中,已除去菌体的发酵液经蒸发浓缩后,加入不同饱和度的硫酸铵,使得发酵液中的盐份由于硫酸铵的盐析作用而从发酵液中析出来,除去盐份的发酵液进一步浓缩、蒸馏得到1,3-丙二醇产品。但是,与方法(VII)类似,发酵液中的盐份与硫酸铵混在一起,难以连续回用。方法(IX)中,通过在发酵液中加入无机酸,使得发酵液中的有机酸盐与无机酸反应形成有机酸和无机酸盐,利用无机酸盐比有机酸盐易析出的特点达到除去发酵液中盐份的目的。但是,由于无机酸以及有机酸的腐蚀性,使得整个发酵液分离流程中的材质要求大为提高,增加了投资成本。方法(X)中,通过不锈钢膜除去发酵液中的菌体以及可溶性蛋白质等,滤液通过后续精制工序,一般情况下是精馏工艺,得到1,3-丙二醇产品。但是,该方法未提及发酵液中的盐份是否能被不锈钢膜除去,否则还会影响后续1,3-丙二醇的分离。

[0018] 综上所述,现有分离工艺中,尚有不足之处,发酵液中1,3-丙二醇的分离提取技术有待进一步提高。

发明内容

[0019] 本发明目的在于,克服现有技术存在的缺陷,提供一种从发酵液中分离提取1,3-丙二醇的操作简单、投资低、生产成本低、收率高的直接萃取分离方法。

[0020] 实现本发明目的的技术方案:

[0021] 发明者认为,对于低浓度溶液的分离提取,无论从分离操作的难易程度,还是投

资、生产成本等方面比较，萃取法还是一个比较合适的方法，但前提是能找到合适的萃取剂。

[0022] 发明者通过大量研究发现，1,3-丙二醇的极性非常强，一般的溶剂萃取分离难以有效。但是，C4～C6的脂肪醇，由于具有羟基、极性很强，对1,3-丙二醇有较好的分配系数，而且与1,3-丙二醇以及发酵副产物2,3-丁二醇的相对挥发度较大，容易与其分离。

[0023] 本发明所说的从发酵液中萃取分离提取1,3-丙二醇的方法，其包括如下步骤：

[0024] (1) 除去菌体等固体物的清澈发酵液，连续从上部进入萃取塔中，萃取剂C4～C6的脂肪醇连续从萃取塔的下部进入。有机相从萃取塔的上部流出，水相从萃取塔的下部流出。

[0025] (2) 步骤(1)中的有机相进入萃取剂精馏塔2进行精馏，压力3～150kPa，回流比0.2～5，从塔顶回收萃取剂，循环使用，1,3-丙二醇及副产物2,3-丁二醇从塔釜馏出。

[0026] (3) 步骤(1)中的水相进入精馏塔1，通过共沸精馏回收水相中少量的萃取剂。

[0027] (4) 步骤(2)中的塔釜出料进入精馏塔3中进行减压精馏，压力1～70kPa，回流比0.3～4.0，从塔顶出2,3-丁二醇产品，塔釜出1,3-丙二醇产品，进一步精制得到满足PTT聚合要求的1,3-丙二醇产品。

[0028] 其中，所说的C4～C6脂肪醇为直链、含有支链或环状结构的脂肪醇，优选为正丁醇、戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇(3-甲基-1-丁醇)、仲戊醇、3-戊醇、叔戊醇(2-甲基-2-丁醇)、3-甲基-2-丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、2-己醇、2-乙基丁醇、2-甲基戊醇、环戊醇、环己醇。

[0029] 所说的萃取塔1为转盘萃取塔、振动筛板塔、脉冲筛板塔、填料萃取塔、筛板萃取塔。

[0030] 精馏塔1推荐使用理论塔板数为5～40块的板式塔或填料塔；

[0031] 精馏塔2推荐使用理论塔板数为10～60块的板式塔或填料塔；

[0032] 精馏塔3推荐使用理论塔板数为15～70块的板式塔或填料塔。

[0033] 采用上述技术方案所获的1,3-丙二醇萃取率在92%以上，其纯度在99.5wt%以上。

附图说明

[0034] 图1为从发酵液中萃取分离提取1,3-丙二醇的流程示意图

[0035] 图1中部分符号说明如下：

[0036] 6-萃取塔，14-萃取剂回收塔，17-萃取剂再生塔，22-1,3-丙二醇分离塔。

具体实施方式

[0037] 参见附图1，本发明是这样实现的：

[0038] 除去菌体的发酵液从管1用泵2经管3打入萃取塔6的上部，补充的萃取剂经管11和来自回收塔14塔顶的萃取剂经管12与来自萃取剂再生塔17塔顶的萃取剂经管19混合后经管7进入萃取塔6的下部。萃余相(水相)从萃取塔6的下部用泵8经管9泵至萃取剂回收塔14的中部，常压精馏，回流比0.5～10，萃取剂与水共沸，蒸气从塔顶出来经冷凝器13冷凝后进入回流罐分层，下层的水相回流，上层的萃取剂用回流泵经管12回收。废

水从萃取剂回收塔的塔釜经管 15 排至废水处理装置。

[0039] 萃取相从萃取塔 6 的上部经管 4 用泵 5 经管 16 泵至萃取剂再生塔 17 的中部, 减压精馏, 压力 $3 \sim 80\text{kPa}$, 回流比 $0.2 \sim 5$, 萃取剂蒸气从塔顶出来经冷凝器冷凝后进入回流罐, 萃取剂用回流泵经管 19 回用。萃取剂再生塔 17 塔釜的 2,3- 丁二醇和 1,3- 丙二醇混合物用泵 20 经管 21 泵至 1,3- 丙二醇分离塔 22 的中部, 减压精馏, 压力 $1 \sim 70\text{kPa}$, 回流比 $0.3 \sim 4.0$, 2,3- 丁二醇蒸气从塔顶出, 经冷凝器 23 冷凝后进入回流罐, 2,3- 丁二醇产品用回流泵经管 24 打出; 塔釜出 1,3- 丙二醇产品, 用泵 25 经 26 打入后续的精制工序, 经脱色后得到满足 PTT 合成要求的 1,3- 丙二醇产品, 含量 $\geq 99.5\%$ 。

[0040] 下面通过实施例对本作进一步阐述, 其目的仅在于更好理解本发明的内容。因此, 所举之例并不限制本发明的保护范围:

[0041] 实施例 1

[0042] 经除去菌体的发酵液组成: 1,3- 丙二醇 62g/L , 2,3- 丁二醇 15g/L , 甘油 2g/L , 可溶性蛋白质 0.5g/L , 盐浓度 0.7% , pH7.0。

[0043] (1) 发酵液 1000kg/h , 连续从萃取塔上部进入, 萃取剂正戊醇(包括补充的和回收的) 500kg/h 从萃取塔的下部进入。萃取剂量与料液重量比为 $0.5 : 1.0$, 萃取相从萃取塔的上部流出, 萃取塔采用转盘萃取塔, 萃余相萃取塔的下部流出。萃余相中 1,3- 丙二醇的浓度为 60g/L , 2,3- 丁二醇浓度为 14.2g/L , 1,3- 丙二醇、2,3- 丁二醇的萃取率都在 95% 以上, 萃余相中溶解有 2% 的正戊醇。

[0044] (2) 将步骤(1)中的萃余相连续打入萃取剂回收塔, 内装丝网填料, 塔板数 20, 回流比 0.8 , 塔顶温度 96°C , 塔顶出正戊醇与水的共沸物, 冷凝后分层, 油相层返回萃取塔, 塔釜废水中正戊醇含量为 0.004% , 进入污水处理系统。

[0045] (3) 将步骤(1)中萃取相连续打入萃取剂再生塔, 内装丝网填料, 塔板数 30, 压力 15kPa , 回流比 2.5 , 塔顶温度 88°C , 塔顶出正戊醇, 返回萃取塔。

[0046] (4) 将步骤(3)中的塔釜物料连续进入 1,3- 丙二醇分离塔, 内装丝网填料, 塔板数 40, 减压精馏, 压力为 5kPa , 回流比 1.0 , 塔顶温度 104°C 。塔顶出 2,3- 丁二醇产品, 纯度为 99.7% 以上, 塔釜为 1,3- 丙二醇, 含量 99.6% 以上。

[0047] (5) 将步骤(4)中塔釜料液进入 1,3- 丙二醇脱色工序, 1,3- 丙二醇产品的色度、含量均满足 PTT 合成要求。

[0048] 实施例 2 ~ 6

[0049] 在其它条件均不变情况下, 仅改变萃取剂, 1,3- 丙二醇的萃取率和产品纯度见表 1。

[0050] 表 1

[0051]

编号	萃取剂	萃取剂 / 发酵液 (wt)	1,3-PDO 萃取率	1,3-丙二醇的纯度 (wt %)
实施例 2	正丁醇	0.8	94.7%	99.70%
实施例 3	正己醇	0.6	96.2%	99.85%
实施例 4	2-甲基-1-丁醇	0.75	93.2%	99.62%
实施例 5	环戊醇	0.55	92.8%	99.82%
实施例 6	环己醇	1.0	95.2%	99.58%

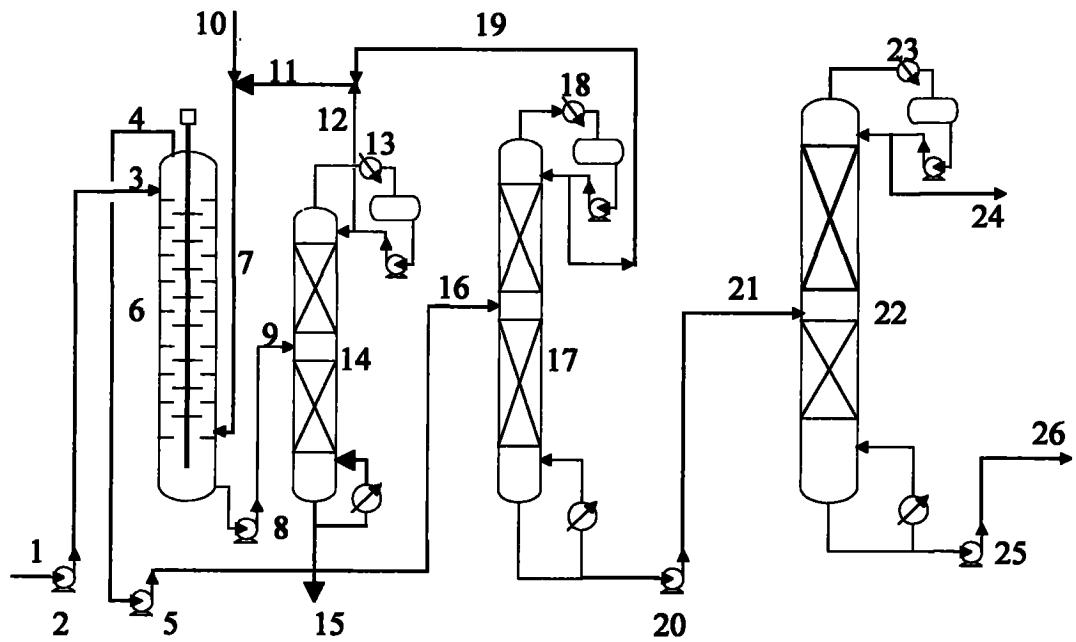


图 1