



(10) 授权公告号 CN 114685259 B

(45) 授权公告日 2024.09.03

(21) 申请号 202011594403.5

C07C 55/20 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.29

C07C 55/21 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114685259 A

(56) 对比文件

CN 103804172 A, 2014.05.21

CN 111099990 A, 2020.05.05

(43) 申请公布日 2022.07.01

(73) 专利权人 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

专利权人 中石化(大连)石油化工研究院有
限公司

龚俊波等.长链二元酸的水相反应结晶过
程研究.天津大学学报(自然科学与工程技术
版).2018,51(08),第2.2节.

注意:

申请人在申请日后补交了实验数据,但该数
据并未包含在本授权公告文档中。

(72) 发明人 高大成 朱化雷 王鹏翔

审查员 常彩珠

(51) Int. Cl.

C07C 51/02 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种长链二羧酸的结晶方法及长链二羧酸
的精制方法

(57) 摘要

本发明提供一种长链二羧酸的结晶方法和
精制方法,其中的结晶过程是:当溶解长链二羧
酸的乙酸溶液降温至70°C~75°C后,关闭结晶控
温设施,开始向上述溶液体系中匀速加入水,控
制溶液的降温速度为0.2°C/min~1°C/min在持
续加水的过程中,当前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ\text{C}/$
min,停止加水,保温,再继续降温使长链二羧酸
结晶。本发明采用流加水的方式降低了长链二羧
酸溶解度,局部降温刺激溶液体系形成二羧酸微
晶,并结合控温获得了粒度较大且均匀的粒状而
非针状长链二羧酸结晶,此结晶方法应用于精制
过程,利于分离,容易获得性质更好的长链二羧
酸。

1. 一种长链二羧酸的结晶方法,包括以下步骤:当溶解长链二羧酸的乙酸溶液降温至70°C~75°C后,关闭结晶控温设施,开始向上述溶液体系中匀速加入水,水的温度为7~25°C,控制溶液的降温速度为0.4°C/min~0.6°C/min,在持续加入水的过程中,当前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,停止加水,其中,当开始加水后,溶液的降温速度 $\geq 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,则当降温速度降至0.5°C/min以下且前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,停止加入水;保温30~60min,保温过程保持搅拌,搅拌转速 ≤ 50 转/分钟;再继续降温使长链二羧酸结晶,继续降温的降温速率为7~15°C/h,结晶终点的温度 $\leq 20^\circ\text{C}$;

其中,所述溶解长链二羧酸的乙酸溶液中,按重量计,乙酸 $\geq 200\%$ 长链二羧酸;长链二羧酸的分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$,其中n为8-18,是微生物利用烷烃或脂肪酸碳源发酵生产的代谢产物。

2. 根据权利要求1所述的结晶方法,其特征在于,还包括结晶结束后进行固液分离的步骤。

3. 根据权利要求1所述的结晶方法,其特征在于,加入体系中的水为去离子水、蒸馏水或脱盐水。

4. 根据权利要求1所述的结晶方法,其特征在于,加入水的方式选自流加、喷淋和喷雾中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的结晶方法,其特征在于,还包括向结晶体系中加入长链二羧酸晶种的步骤。

6. 根据权利要求5所述的结晶方法,其特征在于,按重量计,晶种的加入量为结晶体系中长链二羧酸总量的0.1%~1%。

7. 一种长链二羧酸的精制方法,包括以下步骤:

I、终止发酵液经预处理,去除固形物获得含有长链二羧酸盐滤液;发酵液中的长链二羧酸的分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$,其中n为8-18,是微生物利用烷烃或脂肪酸碳源发酵生产的代谢产物;

II、向长链二羧酸盐滤液中加入酸,使得长链二羧酸盐转化为长链二羧酸并从水溶液中完全析出,过滤得到长链二羧酸滤饼;

III、向长链二羧酸滤饼中加入乙酸并加热,使长链二羧酸溶解,按重量计,乙酸 $\geq 200\%$ 长链二羧酸,过滤澄清;向滤液中加入吸附剂,脱除固形物,得到溶解了长链二羧酸的乙酸溶液;

IV、将步骤III得到的乙酸溶液降温,降温至70°C~75°C后,关闭结晶控温设施,开始向上述溶液体系中匀速加入水,水的温度为7~25°C,控制溶液的降温速度为0.4°C/min~0.6°C/min,在持续加入水的过程中,当前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,停止加水,其中,当开始加水后,溶液的降温速度 $\geq 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,则当降温速度降至0.5°C/min以下且前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,停止加入水,保温,再继续降温使长链二羧酸结晶;固液分离得到长链二羧酸结晶;其中,步骤IV中停止加水后的保温时间为30~60min;继续降温的降温速率为7~15°C/h;结晶终点的温度 $\leq 20^\circ\text{C}$;

步骤IV中保温过程保持搅拌,体系的搅拌转速 ≤ 50 转/分钟;

V、将长链二羧酸结晶重新投加到水中,升温进行洗涤处理,降温,再经固液分离、干燥,得到长链二元酸精品。

8. 根据权利要求7所述的精制方法,其特征在于,步骤III中所述的过滤澄清,采用 $\geq 5\mu\text{m}$ 孔径的滤材。

9. 根据权利要求7所述的精制方法,其特征在于,步骤III中吸附处理后的固液混合溶液,采用分级过滤的方式进行固液分离和澄清:先采用 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 孔径的滤材过滤除去活性炭固形物,得到一级滤液,再用 $0.2 \sim 1\mu\text{m}$ 孔径的滤材除去剩余的固体,得到澄清无色的二级滤液。

10. 根据权利要求7所述的精制方法,其特征在于,步骤IV中加入体系中的水为去离子水、蒸馏水或脱盐水;水加入的方式选自流加、喷淋和喷雾中的至少一种。

11. 根据权利要求7所述的精制方法,其特征在于,步骤IV中还包括向结晶体系中加入长链二羧酸晶种的步骤,所述晶种在停止加水前加入;晶种的加入量为结晶体系中长链二羧酸总量的 $0.1\% \sim 1\%$ 。

12. 根据权利要求7所述的精制方法,其特征在于,步骤V中把步骤IV得到长链二羧酸晶体重新悬浮于水中,控制温度 $70 \sim 100^\circ\text{C}$,保温时间 $60 \sim 120\text{min}$,再降温至终点温度 $\geq 20^\circ\text{C}$,将结晶物料进行固液分离得二元酸湿品,最后在干燥器内干燥得到长链二羧酸精品。

一种长链二羧酸的结晶方法及长链二羧酸的精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及长链二羧酸的结晶方法,尤其是以乙酸溶解的长链二羧酸的结晶方法,以及包括此的长链二羧酸的精制方法。

背景技术

[0002] 长链二羧酸因有两个端羧基,是合成高性能工程塑料和高档热熔胶等聚合物的重要单体原料。

[0003] 长链二羧酸是微生物发酵的代谢产物。发酵液组成复杂,有微生物细胞、细胞碎片、培养基、蛋白质、氨基酸、糖、核酸、脂类等有机与无机物质,杂质种类和含量随时间与条件而不断变化,这些都为精制得到聚合级产品带来挑战。

[0004] 溶剂重结晶法,是目前精制高品质化学品的通用技术。通过该法制备的产品具有纯度高、质量好和能够满足聚合级要求等优点。该通用技术流程包括:溶剂与粗品原料混合溶解、吸附杂质和结晶等步骤。聚合级长链二羧酸产品也采用溶剂重结晶法生产,行业主要采用的是乙酸为溶剂的重结晶精制法,工艺流程包括:乙酸溶解粗品长链二羧酸、活性炭吸附和结晶等主要过程。粗品长链二羧酸中的杂质在该精制工艺实施过程中,部分杂质被活性炭吸附,部分杂质在结晶过程溶解于溶剂中,经过这两个步骤,将杂质与二羧酸产品进行了分离,获得的产品满足聚合要求。但目前已公开的乙酸法专利中还存在许多不足,尤其是结晶控制过程的可实施性还存在不足。公开的乙酸等为溶剂精制长链二羧酸的专利中,如CN201010160266 .4专利中,将二元酸清液放入一次结晶罐内,降温至75~85℃,保温1~2小时再降温至25~35℃。该专利在结晶过程中没有加入晶种进行降温结晶控制。行业内技术人员都了解长链二羧酸在乙酸溶剂中降温结晶析出的特性,即长链二羧酸很难在乙酸溶液中自发生成晶核,需要在外源作用下进行诱导结晶。待结晶物在降温结晶过程中,在没有晶核作为长晶生长的依附时,则优先在冷却界面进行生长,最终长链二羧酸在结晶器内壁形成很厚的结晶垢,导致降温传热效率低,且没有晶种的降温结晶过程获得的结晶大小不一,当在搅拌的作用下大块的晶垢脱落会造成管道堵塞,影响后续固液分离和生产稳定性。CN201711410722.4专利中,虽然提出结晶过程加入0.1%~1%的精制长链二羧酸作为晶种进行诱导降温结晶。但是该操作过程难以有效实施,由于晶种是细微的粉末状,当向待结晶的盛装高温乙酸且呈微正压的结晶罐中投加晶种时,粉末晶种易被正压的乙酸蒸汽吹出,并且粉末晶种易被乙酸浸润团聚而堵塞加料口,为结晶控制带来了不确定性和操作危险性。

[0005] 在上述的乙酸为溶剂重结晶精制长链二羧酸公开的专利中关于结晶过程控制,仅在较宽泛温度范围内,加入晶种,或不加入晶种,再进行保温,然后直接降温或分段降温进行结晶,并没有提出易实施且控制较精准的结晶控制方法,这对生产过程和产品质量的重复性和再现性是不利的。领域的技术人员都了解,结晶过程控制是乙酸溶剂精制长链二羧酸的关键技术,为了获得理想的结晶状态,需要在恰当的时机加入晶种,即当乙酸溶液中长链二羧酸达到过饱和时加入晶种,过早加入则晶种溶解而起不到诱导起晶的作用,过晚加

入则体系易爆发大量的晶核,造成细小结晶形成聚结,生成针状或片状晶体,从而影响产品纯度和后续的过滤与干燥过程。在大规模生产中,加入晶种以控制结晶过程是较难操作的,需要对溶剂与溶质需要准确的计量,同时需要昂贵的检测设备来分析判断晶种加入时机,既增加了成本,又降低了生产效率。而不加晶种的结晶方式,则显而易见对大规模生产是不利的。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种长链二羧酸的结晶方法及相关的长链二羧酸的精制方法,主要是涉及以乙酸为溶剂的长链二羧酸的结晶方法及包括此结晶方法的精制方法

[0007] 本发明所指长链二羧酸是C8~C18的分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$,其中n为8-18,是微生物利用烷烃或脂肪酸等碳源发酵生产的代谢产物。

[0008] 本领域技术人员都了解,长链二羧酸溶剂重结晶工艺流程包括:乙酸溶解粗品长链二羧酸、活性炭吸附和结晶等主要过程,其中溶解和活性炭吸附是常规操作过程,而结晶过程控制是该流程的关键技术,该步骤不仅要获得更洁净的产品,而且控制操作要易于实施。发明人在研究中意外发现,在降温过程向体系中加入以一定速率流加一定量的水,当溶液体系温降速度减缓时,乙酸溶液中出现微小的长链二羧酸晶核,此时体系温度出现拐点,温度下降幅度变小并有升温趋势。发明人通过水流加入乙酸溶液引发晶核,以温将速率减缓作为晶核出现的标志和结晶生长控制的关键参数,并结合保温和程序降温控制措施,建立了易操作、易实现的结晶控制方法,不仅获得了达到聚合级的长链二羧酸颗粒结晶,而且结晶收率也高于未加水的结晶过程。与现有技术相比,本发明方法具有实施可控、不产生晶垢、结晶收率较高和产品满足聚合要求等优点。

[0009] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0010] 本发明第一方面的技术目的是提供一种长链二羧酸的结晶方法,包括以下步骤:当溶解长链二羧酸的乙酸溶液降温至70°C~75°C后,关闭结晶控温设施,开始向上述溶液体系中匀速加入水,控制溶液的降温速度为0.2°C/min~1°C/min,优选为0.2°C/min~0.8°C/min,更优选0.4°C/min~0.6°C/min,在持续加入水的过程中,当前后降温速度变化 ≥ 0.1 °C/min,优选前后降温速度变化 ≥ 0.05 °C/min时,停止加水,保温,再继续降温使长链二羧酸结晶。

[0011] 进一步的,在上述方法中,当开始加水后,溶液的降温速度 ≥ 0.5 °C/min时,则优选当降温速度降至0.5°C/min以下且前后降温速度变化 ≥ 0.1 °C/min,优选前后降温速度变化 ≥ 0.05 °C/min时,停止加入水。

[0012] 进一步的,停止加水后的保温时间为30~60min,目的是让体系中出现的微晶长大。

[0013] 进一步的,上述保温过程保持搅拌,作为更具体的实施方式,使体系的搅拌转速 ≤ 50 转/分钟,适宜的转数使微晶悬浮利于养晶,过高转数产生的剪切力易破坏晶体形成更多的晶核,而不利于微晶长大。

[0014] 进一步的,继续降温的降温速率为7~15°C/h,结晶终点的温度 ≤ 20 °C,长链二羧酸结晶呈规则状,而非针状等细晶,利于后续固液分离操作和产品质量的提高。

[0015] 进一步的,所述溶解长链二羧酸的乙酸溶液中,按重量计,乙酸 $\geq 200\%$ 长链二羧酸。

[0016] 进一步的,上述结晶方法还包括结晶结束后进行固液分离的步骤,所述固液分离是采用离心、压力、真空等过滤设备将长链二羧酸晶体与乙酸溶液进行分离得到晶体,乙酸溶液及其中溶解的少量长链二羧酸进到回收工序。

[0017] 进一步的,加入体系中的水的温度为 $7 \sim 25^{\circ}\text{C}$,所述水为去离子水、蒸馏水或脱盐水。

[0018] 进一步的,上述加入水的方式选自流加、喷淋和喷雾中的至少一种。

[0019] 进一步的,所述结晶控温设施是指现有技术中应用于结晶控温的设备,其中优选为冷却夹套。

[0020] 进一步的,上述结晶方法还包括在向结晶体系中加入长链二羧酸晶种的步骤,优选停止加水前加入。所述长链二羧酸晶种按重量计,晶种的加入量为结晶体系中长链二羧酸总量的 $0.1\% \sim 1\%$,优选结晶体系中长链二羧酸总量的 $0.1\% \sim 0.8\%$,更优选结晶体系中长链二羧酸总量的 $0.1\% \sim 0.5\%$ 。通过晶种的加入,辅助加水的结晶控制过程,结晶控制效果更稳定。

[0021] 上述结晶方法中,采用向乙酸溶液中加入水的方式,降低了长链二羧酸溶解度,局部降温刺激溶液体系形成二羧酸微晶,通过将出现温降速度减缓的趋势作为控制指标,并结合控温、控搅拌的结晶控制方式获得了粒度较大且均匀的长链二元羧酸结晶。与现有技术中采用添加晶种诱导结晶的方式相比,加水控制结晶的方式,介质流动性好易流加,操作更易实现,易与乙酸溶液返混充分,易于体系中均匀分布成核,并在此基础上形成结晶,晶体为规则颗粒状,分离操作方便,过滤速度快,含水量少。同时水带来的冷量使得结晶体系降温速度更快,以防止结晶罐夹套冷却带来的壁上结晶体影响温降速度而影响结晶失控。本发明结晶过程控制简便,具有实际应用价值。

[0022] 本发明第二方面的技术目的是提供一种长链二羧酸的精制方法,包括以下步骤:

[0023] I、终止发酵液经预处理,去除固形物获得含有长链二羧酸盐滤液;

[0024] II、向长链二羧酸盐滤液中加入酸,使得长链二羧酸盐转化为长链二羧酸并从水溶液中完全析出,过滤得到长链二羧酸滤饼;

[0025] III、向长链二羧酸滤饼中加入乙酸并加热,使长链二羧酸溶解,过滤澄清;向滤液中加入吸附剂,脱除固形物,得到溶解了长链二羧酸的乙酸溶液;

[0026] IV、将步骤III得到的乙酸溶液降温,降温至 $70^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ 后,关闭结晶控温设施,开始向上述溶液体系中匀速加入水,控制溶液的降温速度为 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,优选为 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$,更优选 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在持续加入水的过程中,当前后降温速度变化 $\geq 0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,优选前后降温速度变化 $\geq 0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,停止加水,保温,再继续降温使长链二羧酸结晶;固液分离得到长链二羧酸结晶;

[0027] V、将长链二羧酸结晶重新投加到水中,升温进行洗涤处理,降温,再经固液分离、干燥,得到长链二元酸精品。

[0028] 进一步的,上述方法中,步骤I所述预处理是通过现有技术的固液分离设备与手段,将菌体等固形物与液体进行固液分离,具体地,如絮凝沉降、离心过滤、压力过滤、真空过滤、微滤、超滤等。

[0029] 进一步的,步骤I所述终止发酵液为微生物发酵而得到的代谢产物,其中含有的长链二羧酸分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$,其中n为8-18,可以是单一一种长链二羧酸,也可以是混合长链二羧酸。

[0030] 步骤II所述的酸化可以采用现有技术中常规方法进行。具体所述酸化的pH值为2.0~4.0。酸化所用的酸可以是任意浓度的 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 H_3PO_4 、甲酸、乙酸或丙酸等。过滤得到长链二羧酸可选择直接与乙酸混合溶解,或经过干燥再与乙酸混合溶解。

[0031] 进一步的,步骤III中乙酸的用量,优选 $\geq 200\%$ 长链二羧酸滤饼的重量。

[0032] 进一步的,步骤III中所述的过滤澄清,采用 $\geq 5\mu m$ 孔径的滤材,优选采用 $\geq 0.22\mu m$ 孔径的滤材,更优选采用 $\geq 0.1\mu m$ 孔径的滤材。发明人在研究中发现,粗品二羧酸溶解于乙酸溶剂中,溶液体系中有不溶性固形物,澄清度差,会堵塞活性炭等吸附剂的孔道,不利于杂质和色素的吸附脱除。现有技术都是将溶解与吸附过程耦联,很少在吸附之前采取过滤澄清的步骤,因而不利于杂质与色素的吸附脱除。通过过滤澄清步骤,可以进一步澄清溶液,使后续吸附剂吸附效率更高,得到的精品二羧酸品质更好。

[0033] 进一步的,步骤III中所述的吸附剂,选择为行业内通用的吸附剂,优选为活性炭,活性炭用量为长链二羧酸总量的0.1%~4.0%。吸附温度 $\geq 65^\circ C$,优选高于长链二羧酸在乙酸中溶解的温度 $10 \sim 30^\circ C$ 。

[0034] 进一步的,步骤III中吸附处理后的固液混合溶液,采用分级过滤的方式进行固液分离和澄清。更具体的实施方式之一,是先采用 $10 \sim 50\mu m$ 孔径的滤材过滤除去活性炭等固形物,得到一级滤液,再用 $0.2 \sim 1\mu m$ 孔径的滤材除去剩余的固体,得到澄清无色的二级滤液。

[0035] 进一步的,步骤IV中加入体系中的水的温度为 $7 \sim 25^\circ C$,为去离子水、蒸馏水或脱盐水。水加入的方式选自流加、喷淋和喷雾中的至少一种。

[0036] 进一步的,步骤IV中当开始加水时,溶液的降温速度 $\geq 0.5^\circ C/min$ 时,则当降温速度降至 $0.5^\circ C/min$ 且前后降温速度变化 $\geq 0.1^\circ C/min$,优选前后降温速度变化 $\geq 0.05^\circ C/min$ 时,停止加入水。停止加水后的保温时间为 $30 \sim 60min$;继续降温的降温速率为 $7 \sim 15^\circ C/h$;结晶终点的温度 $\leq 20^\circ C$ 。更具体的,上述保温过程保持搅拌,体系的搅拌转速 ≤ 50 转/分钟,适宜的转数使微晶悬浮利于养晶,过高转数产生的剪切力易破坏晶体形成更多的晶核,而不利微晶长大。

[0037] 进一步的,上述步骤IV中还包括向结晶体系中加入长链二羧酸晶种的步骤,优选停止加水前加入。所述长链二羧酸晶种按重量计,晶种的加入量为结晶体系中长链二羧酸总量的0.1%~1%,优选结晶体系中长链二羧酸总量的0.1%~0.8%,更优选结晶体系中长链二羧酸总量的0.1%~0.5%。

[0038] 进一步的,步骤IV中固液分离得到长链二羧酸结晶是采用离心、压力、真空等过滤设备将长链二羧酸晶体与乙酸溶液进行分离得到晶体,乙酸溶液及其中溶解的少量长链二羧酸进到回收工序。

[0039] 上述步骤IV中的结晶过程,得到的长链二羧酸结晶呈规则状,而非针状等细晶,利于后续固液分离操作和产品质量的提高。

[0040] 进一步的,步骤V中把步骤IV得到长链二羧酸晶体重新悬浮于水中,控制温度 $70 \sim 100^\circ C$,保温时间 $60 \sim 120min$,再降温至终点温度 $\geq 20^\circ C$,将结晶物料进行固液分离得二元

酸湿品,最后在干燥器内干燥得到长链二羧酸精品。

[0041] 本发明通过以上精制方法,使长链二羧酸与杂质分离得更为彻底,产品色泽洁白,更具有实际应用价值,获得的产品纯度>99.5%,总氮含量<20ppm,可以满足下游聚合应用的要求。

[0042] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0043] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0044] 以下实施例和对比例分别给出了本发明技术方案和现有技术中的长链二羧酸精制方法:

[0045] 实施例1

[0046] I、将含十碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0047] II、向I的产品中加入硫酸,使得十碳二羧酸析出,过滤得到十碳二羧酸滤饼粗品;

[0048] III、在100L溶解釜中,投入乙酸50升,投入十碳二羧酸粗品25kg,升温至83°C,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1 μ m孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.25kg,搅拌均匀,在80°C吸附30分钟,脱色液依次经过10 μ m和0.2 μ m过滤器,十碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0049] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至72°C,关闭冷却系统,匀速流加20°C脱盐水,控制体系降温速率为0.6°C/min,随着匀速流加脱盐水,体系温度降低,十碳二羧酸溶解度降低开始析出,放出少量热量,釜内温降降至0.5°C/min,继续流加水,十碳二羧酸继续析出,当釜内温降由0.5°C/min减少到0.4°C/min时,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌速度,保温30min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制8°C/h,最终降温至20°C。结晶液固液分离,十碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,过滤速度快,含水量少,得到十碳二羧酸晶体滤饼。

[0050] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入50L脱盐水,温度维持90°C,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20°C。固液分离得到十碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十碳二羧酸。精制后的十碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0051] 实施例2

[0052] I、将含十二碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0053] II、向I的产品中加入硫酸,使得十二碳二羧酸析出,过滤得到十二碳二羧酸滤饼粗品;

[0054] III、在100L溶解釜中,投入乙酸55升,投入十二碳二羧酸粗品25kg,升温至85°C,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1 μ m孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.4kg,搅拌均匀,在82°C吸附30分钟,脱色液依次经过10 μ m和0.2 μ m过滤器,十二碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0055] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至75°C,关闭冷却系统,匀速流加15°C脱盐水,控制体系降温速率为0.6°C/min,随着匀速流加脱盐水,降温速率下降,当釜内温降由0.4°C/min减少到0.3°C/min时,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌

速度,保温30min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制10°C/h,最终降温至20°C。结晶液固液分离,十碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,得到十二碳二羧酸晶体滤饼。

[0056] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入60L脱盐水,温度维持85~90°C,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20°C。固液分离得到十二碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十二碳二羧酸。精制后的十二碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0057] 实施例3

[0058] I、将含十三碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0059] II、向I的产品中加入硫酸,使得十三碳二羧酸析出,过滤得到十三碳二羧酸滤饼粗品;

[0060] III、在100L溶解釜中,投入乙酸53升,投入十三碳二羧酸粗品22kg,升温至81°C,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1 μ m孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.3kg,搅拌均匀,在78°C吸附30分钟,脱色液依次经过10 μ m和0.2 μ m过滤器,十三碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0061] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至73°C,关闭冷却系统,匀速流加20°C脱盐水,控制体系降温速率为0.5°C/min,随着匀速流加脱盐水,降温速率下降,当釜内温降由0.3°C/min减少到0.2°C/min时,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌速度,保温50min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制10°C/h,最终降温至20°C。结晶液固液分离,十碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,得到十三碳二羧酸晶体滤饼。

[0062] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入55L脱盐水,温度维持80°C,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20°C。固液分离得到十三碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十三碳二羧酸。精制后的十三碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0063] 实施例4

[0064] I、将含十四碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0065] II、向I的产品中加入硫酸,使得十四碳二羧酸析出,过滤得到十四碳二羧酸滤饼粗品;

[0066] III、在100L溶解釜中,投入乙酸55升,投入十四碳二羧酸粗品26kg,升温至90°C,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1 μ m孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.2kg,搅拌均匀,在85°C吸附30分钟,脱色液依次经过10 μ m和0.2 μ m过滤器,十四碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0067] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至74°C,关闭冷却系统,匀速流加20°C脱盐水,控制体系降温速率为0.6°C/min,随着匀速流加脱盐水,降温速率下降,当釜内温降由0.5°C/min减少到0.3°C/min时,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌速度,保温40min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制12°C/h,最终降温至20°C。结晶液固液分离,十碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,得到十四碳二羧酸晶体滤饼。

[0068] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入60L脱盐水,温度维持90°C,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20°C。固液分离得到十四碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥

得到精制十四碳二羧酸。精制后的十四碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0069] 实施例5

[0070] I、将含十五碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0071] II、向I的产品中加入硫酸,使得十五碳二羧酸析出,过滤得到十五碳二羧酸滤饼粗品;

[0072] III、在100L溶解釜中,投入乙酸60升,投入十五碳二羧酸粗品25kg,升温至85℃,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1μm孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.3kg,搅拌均匀,在80~85℃吸附30分钟,脱色液依次经过10μm和0.2μm过滤器,十五碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0073] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至73℃,关闭冷却系统,匀速流加20℃脱盐水,控制体系降温速率为0.4℃/min,随着匀速流加脱盐水,降温速率下降,当釜内温降由0.3℃/min减少到0.1℃/min时,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌速度,保温60min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制10℃/h,最终降温至20℃。结晶液固液分离,十五碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,得到十五碳二羧酸晶体滤饼。

[0074] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入60L脱盐水,温度维持85℃,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20℃。固液分离得到十五碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十五碳二羧酸。精制后的十五碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0075] 实施例6

[0076] I、将含十二碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0077] II、向I的产品中加入硫酸,使得十二碳二羧酸析出,过滤得到十二碳二羧酸滤饼粗品;

[0078] III、在100L溶解釜中,投入乙酸55升,投入十二碳二羧酸粗品25kg,升温至85℃,保温搅拌使二元酸充分溶解,溶液经0.1μm孔径过滤器澄清后进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.4kg,搅拌均匀,在82℃吸附30分钟,脱色液依次经过10μm和0.2μm过滤器,十二碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0079] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至75℃,关闭冷却系统,匀速流加15℃脱盐水,控制体系降温速率为0.6℃/min,随着匀速流加脱盐水,降温速率下降,当釜内温降由0.4℃/min减少到0.3℃/min时,加入50g十二碳二羧酸晶种,关闭脱盐水流加电磁阀,启动保温模式,控制搅拌速度,保温30min,打开冷却系统,启动程序降温,降温幅度控制10℃/h,最终降温至20℃。结晶液固液分离,十二碳二羧酸晶体为规则颗粒状,分离操作方便,得到十二碳二羧酸晶体滤饼。

[0080] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入60L脱盐水,温度维持85~90℃,搅拌40转/分钟,保温60min后,启动程序降温,降温至20℃。固液分离得到十二碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十二碳二羧酸。精制后的十二碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0081] 比较例1

[0082] I、将含十二碳二羧酸的发酵液过滤,去除菌体等固形杂质;

[0083] II、向I的产品中加入硫酸,使得十二碳二羧酸析出,过滤得到十二碳二羧酸滤饼粗品;

[0084] III、在100L溶解釜中,投入乙酸55升,投入十二碳二羧酸粗品25kg,升温至85℃,保温搅拌使二元酸充分溶解,进入脱色釜。向脱色釜中加入活性炭0.4kg,搅拌均匀,在82℃吸附30分钟,脱色液依次经过10μm和0.2μm过滤器,十二碳二羧酸溶液进入结晶釜。

[0085] IV、开启结晶釜冷却系统,搅拌下待结晶溶液降温至73℃,投加200g纯度大于99.8%的十二碳二羧酸作为晶种,控制搅拌速度40r/min,结晶釜内温度至75℃,然后温度自然下降至68℃时,开启冷却系统,控制降温速度最终降温至20℃。结晶液固液分离,由于结晶为不规则结晶团聚物,过滤得到的滤饼含湿量较高,得到十二碳二羧酸晶体滤饼。

[0086] V、滤饼输送到重结晶罐,罐内加入60L脱盐水,温度维持90℃,搅拌40转/分钟,保温120min后,启动程序降温,降温至30℃。固液分离得到十二碳二羧酸湿滤饼,经干燥机干燥得到精制十二碳二羧酸。精制后的十二碳二羧酸产品质量指标见表1。

[0087] 表1.

[0088]

项目	总酸含量 wt%	单酸 wt%	总氮 μg/g	铁含量 μg/g	收率 %
实施例 1	99.89	99.56	7	0.41	93.2
实施例 2	99.90	99.68	6	0.36	94.8
实施例 3	99.89	99.12	8	0.52	93.1
实施例 4	99.92	99.65	8	0.48	95.1
实施例 5	99.96	99.31	7	0.37	93.4
实施例 6	99.89	99.66	7	0.35	94.7
比较例 1	99.91	99.65	15	1.2	92.8