



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102238990 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 200980148517. 2

C12P 7/18(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

PCT/EP2008/063287 2008. 10. 03 EP

US 5254467 A, 1993. 10. 19, 说明书第 4-5 栏.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 03

CN 1816629 A, 2006. 08. 09, 说明书第 4-20 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/062818 2009. 10. 02

CN 1880290 A, 2006. 12. 20, 说明书第 2-3 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/037843 EN 2010. 04. 08

US 2004/222153 A1, 2004. 11. 11, 说明书第 33-43 段.

审查员 王晓龙

(73) 专利权人 代谢探索者公司

地址 法国圣博齐尔

(72) 发明人 帕斯卡尔·鲁西奥克斯

克莱门特·塞利尔

弗雷德里克·奥利维尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 史悦

(51) Int. Cl.

B01D 11/04(2006. 01)

B01D 61/14(2006. 01)

C07C 29/76(2006. 01)

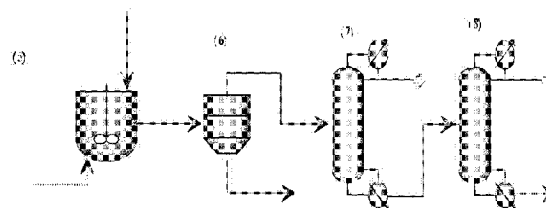
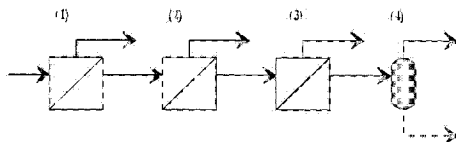
权利要求书3页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

使用降膜、刮膜、薄膜或短程蒸发器从发酵液纯化醇的方法

(57) 摘要

从发酵液纯化醇的方法,包括添加重溶剂,蒸发待纯化的醇,并在降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器和短程蒸发器中通过重溶剂流和刮擦机械抽出结晶盐。



CN 102238990 B

1. 一种从发酵液纯化醇的方法,包括下述步骤:
 - a) 澄清发酵液,以获得含有所述醇的水溶液,
 - b) 将溶剂添加至水溶液以达到溶剂的比例为按重量计至少 10%,其中所述溶剂具有高于待纯化的醇沸点的沸点,
 - c) 将含有所述溶剂的水溶液给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器,以蒸发待纯化的醇,并由所述溶剂汲出结晶盐,
 - d) 回收所述醇。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述待从发酵液纯化的醇为 1,3- 丙二醇。
3. 权利要求 1-2 任一项的从发酵液纯化醇的方法,其中步骤 a) 中澄清发酵液是通过过滤进行的。
4. 权利要求 3 的从发酵液纯化醇的方法,其中过滤由连续的微孔过滤、超滤和 / 或纳米过滤步骤组成。
5. 权利要求 1 的从发酵液纯化醇的方法,进一步包括从步骤 a) 中获得的含有醇的水溶液去除水。
6. 权利要求 1 的从发酵液纯化醇的方法,其中在步骤 b) 中,添加溶剂以达到比例为按水溶液重量计 10% 至 20% 的范围。
7. 权利要求 1 的从发酵液纯化醇的方法,其中在步骤 b) 中,添加至水溶液的溶剂为甘油。
8. 权利要求 1 的从发酵液纯化醇的方法,其中所述溶剂为亲水溶剂,并在步骤 c) 中,获得了含有所述醇的蒸发产物和含有亲水溶剂、盐和残余醇的底部产物。
9. 权利要求 8 的从发酵液纯化醇的方法,其中将底部产物中含有的亲水溶剂和残余醇再循环。
10. 权利要求 9 的从发酵液纯化醇的方法,其中亲水溶剂和残余醇的再循环包括下述步骤:
 - 将疏水溶剂添加至含有亲水溶剂、盐和残余醇的底部产物,以达到疏水溶剂的比例按重量计至少为 5%,其中所述疏水溶剂具有比所述亲水溶剂沸点更高的沸点,
 - 将前述步骤的产物给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器,以蒸发所述亲水溶剂和残余醇,并由所述疏水溶剂汲出结晶的盐,其中获得了含有亲水溶剂、残余醇和疏水溶剂的蒸发产物;
 - 将蒸发产物倾出以获得包含所述亲水溶剂和所述残余醇的第一相和包含所述疏水溶剂的第二相;
 - 再循环包含所述亲水溶剂和所述残余醇的第一相。
11. 权利要求 10 的从发酵液纯化醇的方法,其中添加所述疏水溶剂以达到比例为按底部产物重量计 50% 至 200% 的范围。
12. 权利要求 10-11 任一项的从发酵液纯化醇的方法,其中所述疏水溶剂由菜籽油甲酯组成。
13. 权利要求 1 的从发酵液纯化醇的方法,包括进一步纯化在步骤 d) 中回收的醇。
14. 权利要求 13 的从发酵液纯化醇的方法,其中所述醇的进一步纯化包括通过蒸馏去除具有比待纯化的醇沸点更低的沸点的产物和 / 或共沸物;和通过蒸馏去除具有比待纯化

的醇沸点更高的沸点的产物和 / 或共沸物。

15. 权利要求 13-14 任一项的从发酵液纯化醇的方法,其中所述醇的进一步纯化包括通过蒸发去除水。

16. 权利要求 13-14 任一项的从发酵液纯化醇的方法,其中所述醇的进一步纯化包括离子交换和 / 或吸附。

17. 从发酵液纯化醇的方法,其包括:

a. 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液,

b. 如果步骤 a) 中获得的水溶液并未已经包含至少 5wt% 比例的重溶剂,则将重溶剂添加至所述水溶液,

c. 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇,并通过所述重溶剂汲出结晶的盐,纯化并回收所述醇。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述待从发酵液纯化的醇为 1,3- 丙二醇。

19. 权利要求 17 的方法,其中在步骤 b) 中添加溶剂以达到按水溶液的重量计 10% 至 20% 的比例。

20. 权利要求 17 的方法,其中在步骤 b) 中添加至水溶液的溶剂是甘油。

21. 从发酵液纯化醇的方法,其包括下述步骤:

a. 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液,

b. 从水溶液消除水,

c. 任选地,如果之前步骤中获得的水溶液并未已经包含至少 5wt% 比例的重溶剂,则将重溶剂添加至所述水溶液,

d. 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇,并通过所述重溶剂汲出结晶的盐,

e. 纯化并回收所述醇。

22. 权利要求 21 的方法,其中所述待从发酵液纯化的醇为 1,3- 丙二醇。

23. 权利要求 21 的方法,其中在步骤 c 中添加溶剂以达到按水溶液的重量计 10% 至 20% 的比例。

24. 权利要求 21 的方法,其中在步骤 c 中添加至水溶液的溶剂是甘油。

25. 纯化醇的方法,其至少包括下述步骤:

a. 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液,

b. 从水溶液消除水,

c. 任选地,如果之前步骤中获得的水溶液并未已经包含至少 5wt% 比例的重溶剂,则将重溶剂添加至所述水溶液,

d. 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇,并通过所述重溶剂汲出结晶的盐,

e. 消除具有比待通过蒸馏纯化的醇的沸点更低的沸点的产物和最终的共沸物,

f. 消除具有比待通过蒸馏纯化的醇的沸点更高的沸点的产物和最终的共沸物,

g. 纯化并回收所述醇。

26. 权利要求 25 的方法,其中所述待从发酵液纯化的醇为 1,3- 丙二醇。

27. 权利要求 25 的方法,其中在步骤 c) 中添加溶剂以达到按水溶液的重量计 10% 至

20% 的比例。

28. 权利要求 25 的方法, 其中在步骤 c) 中添加至水溶液的溶剂是甘油。

使用降膜、刮膜、薄膜或短程蒸发器从发酵液纯化醇的方法

[0001] 本发明涉及从发酵液纯化醇。

[0002] 通过微生物发酵产生醇具有许多优点。举例而言,通过发酵产生丁醇、1,3-丙二醇和1,2-丙二醇是周知的。发酵介质中的起始原材料可为甘油。具体而言,已描述了通过由梭菌(clostridium)发酵甘油合成1,3-丙二醇。通过发酵甘油合成1,3-丙二醇与使用石油产物的化学合成相比,导致生产成本显著降低。

[0003] 通过发酵产生醇通常伴随产生有机酸。因此,通过微生物发酵产生1,3-丙二醇可伴随同时产生其他产物或副产物,具体为丙酮,或以酸或乙酸盐形式的酸。

[0004] 因此,必须将由发酵产生的醇从发酵液纯化。除了醇之外,发酵液可含有也可从发酵液纯化的有价值的副产物(例如丙酮或乙酸)。然而,发酵液通常还含有杂质或不希望的副产物如水、有机杂质、无机盐和有机盐。

[0005] 在1,3-丙二醇的具体情况下,常常观察到造成1,3-丙二醇颜色和气味的有机杂质。这些杂质并未得到鉴定,但有可能是由于1,3-丙二醇降解而出现的。因此,在产生和纯化1,3-丙二醇过程中必须避免此种降解。

[0006] 在从发酵液纯化醇的过程中遇到的一个主要问题是盐的消除。这些盐通常为氯化钠和氯化钙,但也可为铵盐和磷酸盐。如果未经消除,这些盐会在醇纯化过程中沉淀。

[0007] 已经描述了多种从发酵液纯化1,3-丙二醇的方法,特别是EP 1218327, US 7056439, EP 1103618 和 W02004/101479。

[0008] US 5, 254, 467 描述1,3-丙二醇的发酵产生。在消除了生物质之后,使用多种技术纯化该1,3-丙二醇。可通过蒸发去除水、低沸点和高沸点组分。

[0009] 对于盐,最显著而言,已提出了通过多种技术如使用离子交换树脂(W02004101479),电透析(Gong等,2006;Gong等,2004)和沉淀-过滤(US6,361,983)从纯化方法上游消除盐。

[0010] ZHI-LONG XIU等涉及生物法产生的1,3-丙二醇和2,3-丁二醇的下游加工。在该综述文章中,讨论了多种技术包括蒸发、液-液提取和蒸馏技术。ZHI-LONG XIU等承认在蒸馏之前需要脱盐和脱质子化。提出的一种方法是添加乙醇以引发盐和蛋白的沉淀,然后在进一步纯化之前将其去除。

[0011] W02009/068110描述了从发酵液纯化醇的方法。在这些方法中,将甘油添加至浓缩的发酵液防止了盐在蒸馏柱底部的结晶。甘油的添加使盐留在液相直至纯化工艺終了。该工艺的主要缺点是需用于溶解盐的甘油量可能非常高,导致高纯化成本。

[0012] W02004/101479也涉及生物法产生的1,3-丙二醇的纯化。该纯化工艺包括过滤、离子交换纯化和包括至少两个蒸馏柱的蒸馏过程。盐在该工艺起始时使用离子交换树脂来去除。主要的问题是离子交换树脂的结垢(fouling),这是由于经过滤的发酵液中的重杂质。离子交换是有效的技术,但由于当该技术应用于具有高盐含量的溶液时需要再生树脂而导致非常高的运营成本。由于重杂质造成的离子交换树脂的结垢和由于高盐含量造成的迅速饱和两者均导致运营成本提高,因为需要频繁地再生和/或替换树脂。

[0013] US 2004/0222153公开了从发酵液基于液-液提取回收1,3-丙二醇的工艺。

液-液提取依赖于在有机溶剂中提取 1,3-丙二醇。选择适当的溶剂使得 1,3-丙二醇对该溶剂的亲合力高于对水的亲合力。然而,限制因素是 1,3-丙二醇非常亲水,因此需要大体积的溶剂以有效地提取 1,3-丙二醇。

[0014] 因此,这些技术均未产生令人满意的结果。

[0015] 本发明提出了新的从发酵液纯化醇如 1,3-丙二醇的方法。本发明的方法在进一步纯化所述醇之前使得发酵液有效地脱盐。

[0016] 有利地,本发明的方法在纯化步骤中防止所述醇的降解。

[0017] 本发明的方法是基于将重溶剂添加至发酵液,其中所述重溶剂具有比通过发酵产生的醇的沸点更高的沸点。在本发明的方法中,在添加了重溶剂之后,将发酵液给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器,其中该醇被蒸发,而盐结晶并由所述重溶剂抽出(draw out)。重溶剂的添加导致盐的机械抽出,同时导致蒸馏物中所需产物的高产量,从而导致从含有待纯化的醇的发酵液中盐的早期消除。

[0018] 在去除盐之后,可进一步使用多种技术如例如蒸馏来纯化所述醇。残留的杂质可进一步通过离子交换或吸附来去除,但这些技术是用作锦上添花的(polishing)技术以达到甚至更高的最终质量。减少了离子交换树脂或吸附固体的结垢,因为之前已去除了盐和重杂质。

[0019] 有利地,本发明的方法使得在从发酵液纯化醇的过程中能够使用简单、便宜和易于工业化的工艺有效地消除盐。

[0020] 有利地,将甘油用于产生醇并作为纯化醇的方法中的重溶剂。因此,在醇纯化之后回收的甘油可再循环用于通过发酵产生醇。

[0021] 在一个优选实施方案中,本发明涉及纯化通过甘油发酵获得的 1,3-丙二醇。

[0022] 有利地,本发明的方法防止 1,3-丙二醇在纯化过程中降解。

[0023] 有利地,本发明的方法防止造成 1,3-丙二醇颜色和气味的杂质出现。

[0024] 根据本发明的另一个优点,本发明的方法使得产量提高。

发明内容

[0025] 本发明涉及从发酵液纯化醇的方法,包括下述步骤:

[0026] a) 澄清发酵液,以获得含有所述醇的水溶液,

[0027] b) 将溶剂添加至水溶液以达到溶剂的比例为按重量计至少 10%,其中所述溶剂具有高于待纯化醇的沸点的沸点,

[0028] c) 将含有所述溶剂的水溶液给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器,以蒸发待纯化的醇,并由所述溶剂抽出结晶盐,

[0029] d) 回收所述醇。

[0030] 优选地,待从发酵液纯化的醇为 1,3-丙二醇。

[0031] 优选地,步骤 a) 中澄清发酵液是通过过滤进行的。

[0032] 更优选地,过滤由连续的微滤、超滤和/或纳滤(nanofiltration)步骤组成。

[0033] 在优选实施方案中,本发明的方法包括从步骤 a) 中获得的含有醇的水溶液去除水。

[0034] 优选地,在本发明方法的步骤 b) 中,添加溶剂以达到比例为按水溶液重量计至少

10%，更优选比例为按水溶液重量计 10% 至 20% 的范围。

[0035] 有利地，添加至水溶液的溶剂为甘油。

[0036] 在优选实施方案中，所述溶剂为亲水溶剂，并在步骤 c) 中，获得了含有所述醇的蒸发产物和含有亲水溶剂、盐和残余醇的底部产物。

[0037] 优选地，将底部产物中含有的亲水溶剂和残余醇再循环。

[0038] 在优选实施方案中，亲水溶剂和残余醇的再循环包括下述步骤：

[0039] - 将疏水溶剂添加至含有亲水溶剂、盐和残余醇的底部产物，以达到疏水溶剂的比例按重量计为至少 5%，其中所述疏水溶剂具有比所述亲水溶剂沸点更高的沸点，

[0040] - 将前述步骤的产物给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器，以蒸发所述亲水溶剂和残余醇，并由所述疏水溶剂抽出结晶的盐，其中获得了含有亲水溶剂、残余醇和疏水溶剂的蒸发产物；

[0041] - 将蒸发产物倾出以获得包含所述亲水溶剂和所述残余醇的第一相和包含所述疏水溶剂的第二相；

[0042] - 再循环包含所述亲水溶剂和所述残余醇的第一相。

[0043] 有利地，添加所述疏水溶剂以达到比例为按底部产物重量计 50% 至 200% 的范围。

[0044] 优选所述疏水溶剂由菜籽油甲基酯 (RME) 组成。

[0045] 本发明的方法可包括进一步纯化在步骤 d) 中回收的醇。

[0046] 优选地，所述醇的进一步纯化包括通过蒸馏去除具有比待纯化的醇沸点更低的沸点的产物和 / 或共沸物；和通过蒸馏去除具有比待纯化的醇沸点更高的沸点的产物和 / 或共沸物。

[0047] 有利地，所述醇的进一步纯化包括通过蒸发去除水。

[0048] 有利地，所述醇的进一步纯化包括离子交换和 / 或吸附。

[0049] 在一个实施方案中本发明涉及从发酵液纯化醇的方法，包括：

[0050] a) 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液，

[0051] b) 如果步骤 a) 中获得的水溶液并未已经包含至少 5% 比例的重溶剂，将重溶剂添加至所述水溶液，

[0052] c) 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇，并通过所述重溶剂抽出结晶的盐，纯化并回收所述醇。

[0053] 在另一个实施方案中，本发明涉及从发酵液纯化醇的方法，包括下述步骤：

[0054] a) 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液，

[0055] b) 从水溶液消除水，

[0056] c) 任选地，如果之前步骤中获得的水溶液并未已经包含至少 5% 比例的重溶剂，将重溶剂添加至所述水溶液，

[0057] d) 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇，并通过所述重溶剂抽出结晶的盐，

[0058] e) 纯化并回收所述醇。

[0059] 在另一个实施方案中，本发明涉及一种纯化方法，包括至少下述步骤：

[0060] a) 过滤发酵液以获得含有所述醇的水溶液，

- [0061] b) 从水溶液消除水,
- [0062] c) 任选地, 如果之前步骤中获得的水溶液并未已经包含至少 5% 比例的重溶剂, 将重溶剂添加至所述水溶液,
- [0063] d) 在降膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸发器上蒸发待纯化的醇, 并通过所述重溶剂抽出结晶的盐,
- [0064] e) 消除具有比待通过蒸馏纯化的醇的沸点更低的沸点的产物和最终地共沸物,
- [0065] f) 消除具有比待通过蒸馏纯化的醇的沸点更高的沸点的产物和最终地共沸物,
- [0066] g) 纯化并回收所述醇。
- [0067] 优选地, 在本发明的方法中, 发酵液的过滤由连续的微滤、超滤和 / 或纳滤步骤组成。
- [0068] 优选地, 通过蒸发从水溶液消除水。
- [0069] 在一个优选实施方案中, 待从培养液纯化的醇为 1,3- 丙二醇。
- [0070] 有利地, 添加至水溶液的重溶剂为甘油。
- [0071] 优选地, 将甘油以最多按水溶液重量计 100% 的比例添加, 优选以按水溶液重量计 5%、10% 至 20% 范围的比例添加。
- [0072] 优选地, 对添加的甘油用强阴离子交换树脂进行初步处理以从甘油消除任何阴离子。有利地, 在本发明的方法中, 在回收醇之后, 回收甘油。
- [0073] 发明详述
- [0074] 因此, 本发明涉及从发酵液纯化醇。“醇”意指具有至少一个醇官能团的分子。优选地, 待纯化的醇是二醇或重醇。术语“重醇”指比水更加不易挥发或具有更高沸点的醇。
- [0075] 优先地, 所述醇选自 1- 丁醇、1,3- 丙二醇和 1,2- 丙二醇, 或其他任何比水更不易挥发的醇。更优先地, 本发明涉及从发酵液纯化 1,3- 丙二醇。
- [0076] 有利地, 用于通过发酵产生醇的原材料为甘油。
- [0077] 因此, 本发明最显著地涉及从发酵液纯化 1,3- 丙二醇。1,3- 丙二醇可例如通过发酵甘油产生。此种发酵导致丙酮、乙酸钠和乙酸铵的共同产生。在发酵之后获得的发酵液通常含有水、1,3- 丙二醇、甘油、无机盐和羧酸盐类型的有机盐。待回收的贵重产物是 1,3- 丙二醇和丙酮 (或以酸或乙酸盐形式存在的酸)。丙酮可根据已知技术如用二氧化碳汽提溶液或蒸馏来回收。
- [0078] 主要的问题是从发酵液中含有的无机和有机盐分离由发酵产生的醇, 如 1,3- 丙二醇。
- [0079] 与由其他工艺产生的醇相反, 由发酵产生的醇含有高浓度的有机和无机盐。
- [0080] 术语“盐”意指存在于发酵液中的任何无机或有机盐, 主要的无机盐包含离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。
- [0081] 本发明涉及在发酵产生醇之后从发酵液去除盐的方法。本发明的方法还涉及在去除无机和有机盐之后进一步纯化醇。
- [0082] 本发明的另一个目标是从含有无机盐和 / 或有机盐的水溶液有效地纯化醇。
- [0083] 通过如蒸馏和蒸发的技术从发酵液纯化醇如 1,3- 丙二醇导致无机和有机盐的结晶, 其为醇进一步纯化的障碍。已经进行了多种尝试以在进一步纯化所述醇之前从发酵液去除无机和有机盐。在蒸馏方法中, 盐在蒸馏柱底部的结晶是常见问题, 其他方法如离子交

换导致离子交换树脂由于发酵液中存在的高量无机盐和有机盐而迅速结垢。

[0084] 通常而言,本发明的目标是从氯化钠、氯化钙、铵盐和磷酸盐分离醇。

[0085] 在优选实施方案中,本发明涉及从发酵液纯化醇。

[0086] 在第一实施方案中,本发明涉及从发酵液纯化醇的方法,包括下述步骤:

[0087] a) 澄清发酵液,以获得含有所述醇的水溶液,

[0088] b) 将溶剂添加至水溶液以达到溶剂的比例为按重量计至少 10%,其中所述溶剂具有高于待纯化醇的沸点的沸点,

[0089] c) 将含有所述溶剂的水溶液给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器,

[0090] d) 或短程蒸发器,以蒸发待纯化的醇,并由所述溶剂抽出结晶盐,

[0091] e) 回收所述醇。

[0092] 发酵可任选地通过将碱添加至发酵液来终止。例如以苏打、钾碱或氨的形式添加碱以终止细菌活性。获得的 pH 为 7.5 至 14。

[0093] 醇纯化方法的第一步由澄清发酵液以消除不可溶成分,最显著为大分子,生物物质,蛋白和所有悬浮颗粒组成。优选地,所有具有超过 200Da 分子量的分子通过澄清消除。可使用任何方便的方法以澄清所述发酵液。

[0094] 在优选实施方案中,发酵液的澄清是通过过滤进行的。“过滤”指膜分离方法。有利地,过滤由连续的微滤、超滤和纳滤步骤组成。优选地,澄清步骤由微滤和超滤组成。更优选地,澄清步骤由微滤组成。

[0095] 在澄清发酵液之后,可在进一步纯化醇之前去除水。可应用任何适当的方法以从水溶液去除水。优选地,通过蒸发去除水。

[0096] 纯化方法还包括将重溶剂添加至由澄清发酵液获得的水溶液的步骤。术语“重溶剂”指比待从水溶液纯化的醇更不易挥发或具有更高沸点的溶剂。或者,将所述重溶剂直接添加至发酵液。举例而言,如果将甘油用于通过发酵产生醇,可将过量甘油直接在发酵步骤中添加。之后,所述过量甘油会在所述醇纯化过程中起所述重溶剂的作用。

[0097] 可使用任何具有比待从水溶液纯化的醇的沸点更高的沸点的溶剂。所述溶剂可为亲水或疏水溶剂。

[0098] 优选地,用于本发明方法中的溶剂选自醇类、脂肪酸烷基甲基(或乙基)酯、植物油或烃类。优选地,脂肪酸烷基酯是脂肪酸甲基酯。

[0099] 醇类选自多元醇,如甘油、三羟甲基丙烷、1,4-丁二醇和 1,2,6-己三醇。优选的醇是甘油。

[0100] 脂肪酸烷基酯优选选自硬脂酸、肉豆蔻酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸或月桂酸烷基酯或其混合物。构成该酯的烷基基团优选选自甲基、乙基或丁基基团。

[0101] 也可将植物油如蓖麻油、菜籽油、棕榈油或亚麻籽油在本发明方法中用作溶剂。优选菜籽油的甲基、乙基或丁基酯。

[0102] 最优选地,添加至水溶液的溶剂为甘油。

[0103] 优选地,添加所述溶剂如例如甘油达到按水溶液重量计至少 5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%至 100%的比例。优选添加所述重溶剂如例如甘油达到按水溶液重量计 10 至 40%的比例的范围,且甚至更优选添加所述重溶剂如例如甘油达到按水溶液重量计 10%至 30%,优选 10%至 20%的比例的范围。

[0104] 在一些实施方案中,将溶剂用作发酵过程中的起始产物。在发酵过程中消耗溶剂之后,添加更多溶剂以实施醇的纯化。根据发酵液中剩余的溶剂量调整添加的溶剂量。发酵液中存在的残余溶剂量取决于溶剂消耗的速率。然而,在发酵之后,溶液通常含有少于10%,优选地,少于5%并更优选少于2%的溶剂。

[0105] 所述溶剂,特别是甘油,可在溶液中含有氯化钠以及其他离子。因此事先预处理溶剂以消除一些离子,优选通过阴离子交换树脂的手段消除阴离子,可为有利的。

[0106] 在将溶剂添加至水溶液之后,将水溶液给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器。

[0107] 蒸发产物含有大部分醇。优选地,蒸发产物含有至少75%、80%、90%或至少95%的醇。

[0108] 蒸发产物通常主要包含水、醇和少量溶剂,且还可包含一些液体杂质。底部产物含有盐;这些盐在醇蒸发时结晶,并通过溶剂流和通过蒸发器的刮具(scraper)机械地抽出。在以按含有醇的水溶液的重量计比例为至少5%,优选至少10%的溶剂存在下进行的该蒸发步骤中去除了大部分无机和有机盐。通常氯化钠、氯化钙、铵盐、磷酸盐和其他盐在该步骤从醇分离。底部产物还含有重溶剂,且还可包含一些未蒸发的残余醇。所述残余醇的量通常为少于10%,优选少于5%的水溶液的醇。

[0109] 在优选实施方案中,所述醇为1,3-丙二醇而所述溶剂为甘油。在此类实施方案中,经过降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器通常导致水、丙酮、1,3-丙二醇和少部分甘油的蒸发。蒸发产物还可包含一些杂质。

[0110] 蒸发在大气压下进行,更优选在真空下进行。优选地,蒸发在低压下进行,优选0.1至200毫巴,更优选1至50毫巴。加热温度设定为最大化醇的蒸发产率。

[0111] 对于纯化1,3-丙二醇,温度设定为50°C至250°C,优选100°C至150°C。

[0112] 任何允许用溶剂机械抽出盐的蒸发器可用于本发明。抽出在蒸发器底部的盐所需的溶剂量强烈取决于蒸发器所用的技术和/或当所述蒸发器是机械搅拌蒸发器的情况下,其刮器(wiper)所用的技术。在本发明一个优选实施方案中,使用降膜、刮膜、薄膜或短程蒸发器。最优选地,使用刮膜、薄膜或短程蒸发器以最小化抽出蒸发器底部的盐所需的溶剂量。

[0113] 有利地,使用真空即低压蒸发。通过减少操作压力,获得了醇沸腾温度的大幅度降低。因此,可防止所述醇的降解。

[0114] 成功的蒸发步骤会提供蒸发产物中醇的高产率,以及足以有效抽出盐的液体底部产物。如果含有醇的水溶液中重溶剂的含量太低,则或者会丧失一些醇作为液体底部产物以确保盐的抽出,或者所述液体底部产物不会足以防止盐造成的结垢。在蒸发之前添加足量的重溶剂以获得蒸发产物中醇的高产率以及通过所述重溶剂有效地抽出盐。

[0115] 如果在蒸发前添加足量溶剂,可以将存在于水溶液中的醇100%蒸发出来。然而,这不是优选的,因为这也需要蒸发显著量的重溶剂。

[0116] 尽管蒸发产物含有大部分醇,优选在底部产物中回收一些残余醇。蒸发器底部产物中残余醇的量可为至少1%、2%、5%或10%水溶液的醇。蒸发之后存在于底部产物中的这种残余醇也可如下所述回收。以此方式,在两个连续蒸发步骤中回收接近100%的醇。少于100%的醇在第一蒸发步骤中蒸发的事实也避免了蒸发醇受残留在底部产物中的杂质的

污染。

[0117] 本领域技术人员能够设定溶剂的量以允许如上所述的充足蒸发。

[0118] 在通过在适当蒸发器中用所述重溶剂机械抽出从而去除盐之后,从蒸发产物回收所述醇,并可将其进一步纯化。醇可根据任何已知的醇纯化技术特别是蒸馏来进一步纯化。有利地,进行拔顶 (topping) 以及汽提。

[0119] 任选地,也可将离子交换步骤和 / 或吸附步骤包括在蒸馏顺序中作为锦上添花的步骤,以最大化最终产品的质量。这些方法对于本领域技术人员是周知的,并描述于文献中。

[0120] 本发明方法的另一个任选步骤是在纯化中将 pH 调整至 $\text{pH} > 7$ 。通过提高 pH,可将酸作为离子分离并消除。

[0121] 在优选实施方案中,本发明的方法还包括去除水导致含有待纯化的醇的蒸发产物的浓缩。可通过本领域技术人员已知的多种技术消除水。

[0122] 优选地,通过蒸发去除水。优选地,蒸发在减压下进行,优选在 1 至 50 毫巴,更优选 1 至 30 毫巴进行。温度设定为蒸发 5 至 90% 的水。优选地,温度设定为蒸发 70、80 至 90% 的水。在这些操作条件下,在水的蒸发过程中也消除了轻杂质如有机酸 (乙酸和丁酸)。

[0123] 优选地,通过蒸馏技术进行醇的进一步纯化。通过蒸馏消除比待纯化的醇沸点更低的产物和比待纯化的醇沸点更高的产物是根据本领域技术人员已知的常规技术来进行的。优选地,蒸馏步骤在低于 75 毫巴的压力进行。在拔顶过程中,比待纯化的醇沸点更低的产物最显著地为水和有机酸。在汽提中,比待纯化的醇沸点更高的产物最显著地为重溶剂,比待纯化的醇更不易挥发的溶剂级分,以及未经之前蒸发步骤消除的残余盐。

[0124] 一旦去除了大部分盐,可使用本领域技术人员周知的方法进行纯化。可将不同的纯化步骤以不同的顺序进行,且可进行附加的纯化步骤以改进终产物的纯度。

[0125] 在一些实施方案中,可在不同的蒸馏步骤之间或在最终蒸馏步骤之后进行离子交换步骤和 / 或吸附。将这些技术用作最终的锦上添花的步骤,以最大化产物质量。

[0126] 如上所讨论,离子交换是从多种溶液去除盐的有效技术。然而,高盐浓度的去除需要离子交换树脂的频繁再生或更新,并导致运营成本。

[0127] 在本发明的方法中,大多数有机和无机盐是通过结晶以及由溶剂抽出盐在醇蒸发过程中去除的。

[0128] 离子交换可主要用来去除剩余的离子性杂质。因此减少了树脂的结垢,避免了离子交换树脂的频繁再生和 / 或更替,并防止了高运营成本。在本发明方法中,所谓离子交换树脂还可用于去除其他杂质。例如,离子交换树脂可用于吸附多种有机杂质。

[0129] 离子交换是周知的技术,且可用任何合适的树脂进行。在优选实施方案中,离子交换树脂选自强阴离子交换树脂、弱阴离子交换树脂、强阳离子交换树脂和弱阳离子交换树脂,或其混合物,例如周知的混合床类型离子交换树脂。离子交换步骤可由在上述离子交换树脂的任何组合上进行的处理组成。

[0130] 醇的进一步纯化还可包含在吸附固体上吸附杂质。术语“吸附”指将杂质收集于吸附固体的表面上。该吸附步骤允许通过化学或物理吸引结合于吸附固体的杂质的去除。

[0131] 在本发明的方法中,将活性炭或其他固体吸附剂用于从纯化的醇去除产色或产气味的杂质。如上所讨论,离子交换树脂还可用于吸附此类杂质。在优选实施方案中,在蒸馏

之后进行吸附和 / 或离子交换,从而减少了固体吸附剂的结垢并最小化成本。

[0132] 在优选实施方案中,在蒸馏顺序终了时进行离子交换步骤和 / 或吸附步骤,以从蒸馏的醇产生纯醇。取决于使用的树脂或吸附剂,可能需要将水添加至蒸馏的醇以防止树脂降解或吸附固体降解和 / 或减少粘度,从而增加传质系数和吸附效率。在此阶段,可能必须以 1 至 100%,更优选 10 至 20% 范围的比例添加水。

[0133] 在优选实施方案中,在从蒸发产物回收醇之后,从底部产物回收重溶剂。将溶剂回收、再生然后再循环至纯化工艺中或发酵工艺中。溶剂回收的另一个优点是会回收并再循环未在第一蒸发步骤中蒸发的残余醇,从而提高了整个工艺的醇回收产率。可根据任何合适方法回收溶剂,并随后在纯化方法中再循环。优选地,溶剂是通过过滤、蒸馏或使用用较不易挥发的溶剂的另一个降膜或薄膜蒸发步骤回收的。

[0134] 优选地,用于第一蒸发步骤中的溶剂是亲水溶剂如甘油。在降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器中进行的该第一蒸发步骤允许大部分盐的去除。在蒸发之后,获得了含有大部分醇的蒸发产物和含有亲水溶剂、盐和一些残余醇的未经蒸发的底部产物。当将亲水溶剂用于第一蒸发步骤时,可有利地将所述亲水溶剂和残余醇回收并通过将疏水溶剂添加至底部产物并通过在降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器中进行第二蒸发步骤而再循环入该工艺。

[0135] 在一个优选实施方案中,本发明的方法进一步包括下述步骤:

[0136] - 将疏水溶剂添加至含有亲水溶剂、盐和残余醇的底部产物,以达到至少按重量计 5% 的疏水溶剂的比例,其中所述疏水溶剂具有比所述亲水溶剂沸点更高的沸点;

[0137] - 将前述步骤的产物给料于降膜蒸发器、刮膜蒸发器、薄膜蒸发器或短程蒸发器,以蒸发所述亲水溶剂和残余醇并通过所述疏水溶剂抽出结晶的盐,其中获得了含有亲水溶剂、残余醇和疏水溶剂的蒸发产物;

[0138] - 倾出蒸发产物以获得包含所述亲水溶剂和残余醇的第一相和包含所述疏水溶剂的第二相;

[0139] - 再循环包含所述亲水溶剂和残余醇的第一相。

[0140] 任何比所述亲水溶剂更不易挥发的疏水溶剂可用于从所述底部产物回收所述亲水溶剂和残余醇。

[0141] 疏水溶剂包括烷基酯,优选选自硬脂酸、肉豆蔻酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸或月桂酸烷基酯,或其混合物。构成所述酯的烷基基团优选选自甲基、乙基或丁基基团。有利地,疏水溶剂由菜籽油甲基酯 (RME) 组成。

[0142] 优选地,添加疏水溶剂达到按底部产物重量计至少 5% 的比例,优选达到按底部产物重量计 50% 至 200% 范围的比例。

[0143] 为了从底部产物回收亲水溶剂和残余醇,添加疏水溶剂达到底部产物的 5% 至 500% 范围的比例。优选地,添加疏水溶剂达到至少 5%、10%、20%、50%、100%、200%、300%、400% 或至少 500% 的比例。更优选地,以底部产物 50% 至 200% 范围的比例添加重溶剂。

[0144] 在蒸发时,可蒸发一部分疏水溶剂。蒸发产物含有亲水溶剂、残余醇和疏水溶剂。如上所述,残余醇是起初存在于发酵液中的醇的一小部分。同样,可在第二蒸发步骤中蒸发的疏水溶剂代表疏水溶剂的一小部分。

[0145] 优选地,通过倾倒容易地将所述亲水溶剂和残余醇从疏水溶剂分离。由此将疏水溶剂从凝结的蒸汽再循环。获得了包含所述亲水溶剂和残余醇的第一相和包含所述重溶剂的第二相。

[0146] 将包含所述亲水溶剂和残余醇的该第一相再循环入该工艺。具体而言,可将再循环的产物(亲水溶剂和醇)作为溶剂添加至上述方法步骤 b) 处澄清的发酵液。

[0147] 在降膜、刮膜、薄膜或短程蒸发器中的第二蒸发步骤之后,在蒸发器底部回收疏水溶剂和盐。有利地,通过用水清洗在蒸发器底部回收的产物以回收水相中的盐继以分离两个液相来再循环所述疏水溶剂。然后将脱盐的疏水溶剂再循环入工艺中。

[0148] 附图

[0149] 图 1:通过在降膜或刮膜蒸发器中添加比 1,3-丙二醇更不易挥发的溶剂以机械抽出结晶的盐来纯化 1,3-丙二醇的方法。(1) 微滤 (2) 超滤 (3) 纳滤 (4) 水蒸发 (5) 添加溶剂 (6) 在降膜或刮膜上蒸发,其中 1,3-丙二醇,轻产物和一部分重产物在蒸汽相回收,而盐在蒸发器中结晶并在蒸发器底部通过溶剂流和刮擦(scraping)机械抽出 (7) 拔顶:通过蒸馏消除轻杂质 (8) 汽提:通过蒸馏消除重杂质。

[0150] 图 2:通过在降膜或刮膜蒸发器中添加比 1,3-丙二醇更不易挥发的溶剂以机械抽出结晶的盐来纯化 1,3-丙二醇的方法。(1) 蒸发水 (2) 添加溶剂 (3) 在降膜或刮膜上蒸发:1,3-丙二醇,轻产物和小部分重产物在蒸汽相回收,而盐在蒸发器中结晶并在蒸发器底部通过溶剂流和刮擦机械抽出 (7) 拔顶 (8) 汽提。

[0151] 图 3:通过在降膜或刮膜蒸发器中添加比 1,3-丙二醇更不易挥发的亲水溶剂以机械抽出结晶的盐,和通过用第二蒸发步骤再循环所述亲水溶剂来纯化 1,3-丙二醇的方法:(1) 将所述亲水溶剂与含有 1,3-丙二醇的富含盐的混合物(a)混合。所述亲水溶剂通过新鲜产物(b)和再循环的流(k)引入 (2) 在降膜或刮膜上蒸发:1,3-丙二醇,轻产物和小部分重产物在馏出物(d)中回收,而盐在蒸发器中结晶并在蒸发器底部(e)通过亲水溶剂流和刮擦机械抽出 (3) 将富含盐的流(e)与比所述亲水溶剂更不易挥发的疏水重溶剂混合。所述疏水溶剂通过新鲜产物(f)和再循环的流(g)和(h)引入。(4) 在降膜或刮膜上蒸发:残余 1,3-丙二醇和亲水溶剂在馏出物(j)中回收,而盐在蒸发器中结晶并在蒸发器底部(1)通过亲水溶剂流和刮擦机械抽出。(5) 分离两个液相,以再循环疏水溶剂(g)和残余 1,3-丙二醇和亲水溶剂(k)的混合物。(6) 添加水(m)以从疏水溶剂回收盐和亲水杂质。(7) 分离混合流(n)的两个液相,以再循环脱盐的疏水溶剂流(h),并从所述工艺通过水流(o)去除盐。

[0152] 图 4:通过在降膜或刮膜蒸发器中添加比 1,3-丙二醇更不易挥发的亲水溶剂以机械抽出结晶的盐,和通过任选的离子交换和/或吸附步骤消除残余痕量的污染物来纯化 1,3-丙二醇的方法:(1) 发酵澄清 (2) 水的蒸馏 (3) 添加溶剂 (4) 在降膜或刮膜上蒸发,其中 1,3-丙二醇,轻产物和小部分重产物在蒸汽相中回收,而盐在蒸发器中结晶并在蒸发器底部通过溶剂流和刮擦机械抽出 (5) 在离子交换树脂、活性炭或其他吸附固体上任选的离子交换和/或吸附步骤以去除残余的离子性杂质和/或产色杂质 (6) 拔顶 (7) 在离子交换树脂、活性炭或其他吸附固体上任选的离子交换和/或吸附步骤以去除残余的离子性杂质和/或产色杂质 (8) 汽提 (9) 在离子交换树脂、活性炭或其他吸附固体上任选的离子交换和/或吸附步骤以去除残余的离子性杂质和/或产色杂质。

[0153] 这些实施例,虽然指出本发明的优选实施方案,但仅以说明的方式给出。

实施例

[0154] 实施例 1

[0155] 将经过滤的含有 1,3-丙二醇 (PDO) 的发酵液 (A1) 用作下述实验的起始材料。

[0156] 发酵液的过滤包含下述两个步骤:

[0157] 1. 0.22 μm 截止值 (cutoff) 的微滤

[0158] 2. 30kD 截止值的超滤

[0159] 通过 HPLC 分析超滤的渗出物,结果报道于表 1。

[0160] 表 1:经微滤和超滤的 PDO 发酵液 (混合物 A1) 的组成

[0161]

有机分析		离子分析	
化合物	浓度 g/l	离子	浓度 g/l
甘油	14.4	Na ⁺	2.8
1,3-丙二醇(PDO)	60.2	NH ₄ ⁺	6.5
乙酸	1.2	K ⁺	0.7
丁酸	11.2	Mg ²⁺ 和 Ca ²⁺	< 0.1
乳酸	4.4	Cl ⁻	4.2
乙醇	0.6	SO ₄ ²⁻	0.6
		PO ₄ ³⁻	0.6
水: qs 1L			

[0162] 首先通过蒸发来浓缩 (A1) 经过滤的发酵液。将 (A1) 经过滤的发酵液 (27kg) 上样于热虹吸管型蒸发器。操作顶压为 130 毫巴。蒸发了 71.9wt% 的溶液。上部产物中的含水量高于 99wt%。(B1) 浓缩混合物中 PDO 级分为 20.6wt%。因此, PDO 产率为 95.8%。

[0163] 第二蒸发步骤在 40 毫巴降至 30 毫巴的压力下进行:将浓缩产物 (B1) 在 40°C 的温度加热至 70°C。蒸发了 3.18kg 的 B1。最终蒸发级分 (起始混合物 (A1) 的重量百分比) 为 83.9wt%。(C1) 最终浓缩产物的 PDO 级分为 34.0w%。因此,第二蒸发阶段的 PDO 产率为 95.2w%。

[0164] 盐的结晶并不在该浓缩水平发生。

[0165] 然后将甘油 (310g) 添加至 (C1) 最终浓缩产物 (4.34kg), 以达到 15% 的甘油重量分数。甘油购自 Sigma-Aldrich (99% 纯度 -GC 分析), 然后不经进一步纯化而使用。将获得的 (D1) 富含甘油的混合物给料于具有内部冷凝器的实验室刮膜薄膜蒸发器。操作压力设定为 1 毫巴。加热温度设定为 125°C。

[0166] 蒸发出了有价值的化合物, 包括大部分 PDO。通过刮擦蒸发器壁和连续的甘油流防止了结晶盐的沉积。在底部产物中收集了盐、重化合物和相当一部分的甘油。(E1) 馏出物的回收质量为 3.1kg。(E1) 馏出物中的 PDO 重量分数为 42.4%。因此, 在上述盐消除步骤

中 PDO 产率为 94.7%。

[0167] 针对 (E1) 馏出物的离子分析结果报道于表 2：

[0168] 表 2: 馏出物 (E1 混合物) 中离子类物质的定量分析

[0169]

离子	浓度 g/l	
	经过滤的发酵液(A1)	馏出物(E1)
Na ⁺	2.8	0.23 至 0.3
K ⁺	0.7	0.04 至 0.06
Cl ⁻	4.2	0.4 至 0.5
SO ₄ ²⁻	0.6	0.04 至 0.007
PO ₄ ³⁻	0.6	0.03 至 0.05
质量 kg	27.0	3.1

[0170] 在表 2 中报道的值确证了盐消除效率高至 99%。

[0171] 然后在 40 毫巴降至 30 毫巴的压力下加热混合物 (E1)。加热温度设为 30-40℃。蒸发了 36.8% 的溶液。(F1) 残余物中 PDO 的重量分数为 69.0%。因此 PDO 产量高至 99%。

[0172] 然后从 (F1) 残余物通过分批真空蒸馏获得纯 PDO (> 99.5% -HPLC 分析)。顶压设定为 1 至 10 毫巴, 优选 5 毫巴。蒸馏工艺包括两个下述步骤: 轻组分去除和 PDO 产生。在轻组分去除过程中的高回流比确保了在去除的馏出物中的低 PDO 分数。在 PDO 产生中的高回流比确保了上部产物中重组分的低浓度和高 PDO 纯度。获得了 930g 质量的 PDO, 其纯度高于 99.5% (HPLC 分析)。因此, 分批蒸馏产量为 68.8%。

[0173] 实施例 2

[0174] 将经过滤的含有 1,3- 丙二醇 (PDO) 的发酵液 (A2) 用作下述实验的起始材料。发酵液的过滤包含两个下述步骤:

[0175] 1. 0.22 μm 截止值的微滤

[0176] 2. 30kD 截止值的超滤

[0177] 通过 HPLC 分析超滤的渗出物, 结果报道于表 3。

[0178] 表 3: 经微滤和超滤的 PDO 发酵液 (混合物 A2) 的组成

[0179]

有机分析		离子分析	
化合物	浓度 g/l	离子	浓度 g/l
甘油	5.1	Na ⁺	2.3
1,3-丙二醇(PDO)	60	NH ₄ ⁺	4.6
乙酸	1.5	K ⁺	0.6
丁酸	12.3	Mg ²⁺ 和 Ca ²⁺	< 0.1
乳酸	3.5	Cl ⁻	4.3
乙醇	0.3	SO ₄ ²⁻	0.5
		PO ₄ ³⁻	0.6
水: qs 1L			

[0180] 首先通过蒸发来浓缩 (A2) 经过滤的发酵液。将 (A2) 经过滤的发酵液 (25kg) 上样于配有精馏柱的分批蒸发器。操作顶压为 500 毫巴。蒸发了 85wt% 的溶液。(B2) 浓缩混合物中 PDO 重量分数为 39.1wt%。因此, PDO 产率为 98%。

[0181] 盐的结晶并不在该浓缩水平发生。

[0182] 然后将甘油 (760g) 添加至 (B2) 浓缩产物 (3.75kg), 以达到 20w% 的甘油重量分数。甘油购自 Sigma-Aldrich (99% 纯度 -GC 分析), 然后不经进一步纯化而使用。将获得的 (C2) 富含甘油的混合物给料于具有内部冷凝器的实验室薄膜蒸发器。操作压力设定为 25 毫巴。将壁在 170°C 至 175°C 的温度加热。

[0183] 蒸发出了有价值的化合物, 包括大部分 PDO。通过刮擦蒸发器壁和连续的甘油流防止了结晶盐的沉积。在底部产物中收集了盐、重化合物和一部分的甘油。馏出物 (D2) 的回收质量为 3.5kg。馏出物 (D2) 中的 PDO 重量分数为 39.7%。因此, 在上述盐消除步骤中 PDO 产率为 96.4%。

[0184] 实施例 3

[0185] 将在实施例 2 中所述的操作过程中离开薄膜蒸发器的残余物用作下述实验的起始物质 (A3)。该残余物主要由甘油、盐和重化合物组成, 且其含有剩余的 1,3-丙二醇 (PDO), 其并未在实施例 2 中所述的操作中蒸发。混合物 (A3) 的组成如下所述: 甘油和 PDO 重量分数通过 HPLC 分析确定, 而盐和重化合物重量分数是基于起始发酵液分析和基于之前纯化步骤的多种浓缩系数来估计的。重要的是, 注意大部分无机盐和重杂质 (例如, 蛋白分解产物) 在混合物 (A3) 中是以结晶或沉淀的形式。因此, 校准了 HPLC 分析结果以获得 POD 或甘油在全混合物中的真实重量分数。

[0186] 表 4: 实施例 2 中所述离开薄膜蒸发器的残余物的组成

化合物	浓度 %w
甘油	50%
1,3-丙二醇(PDO)	4%
无机盐, 或者是稀释形式或者是结晶形式	30-35%
重化合物(未鉴定)	q.s. 100%

[0187] 然后将菜籽油甲基酯 (RME) 的混合物添加至残余物 (A3), 以达到 1.5 份 RME 对 1 份残余物的比例。剧烈混合获得的液-液两相混合物 (C3), 并将其给料于具有内部冷凝器的实验室薄膜蒸发器。将操作压力设定为 1 毫巴。将壁在 150°C 至 155°C 的温度加热。在操作终了时, 775g 质量的混合物 (C3) 已给料于所述蒸发器。

[0189] 蒸发出并在馏出物 (D3) 中获得了有价值的化合物, 包括大部分甘油和 PDO, 以及 RME 混合物的最具挥发性的部分。馏出物 (D3) 含有疏水 RME, 其并不混溶于亲水的 PDO-甘油相, 因此这两个液相可通过倾倒来分离。产生的全馏出物 (D3) 的质量约为 310g。通过倾倒获得的轻液相由 175g 的 RME 组成。通过倾倒获得的重液相由 126g 含有 82.7% w 甘油和 8.9% w PDO 的混合物组成。因此, PDO 回收产率高于 90%, 而甘油回收产率为约 67%。

[0190] 通过刮擦蒸发器壁和对壁连续的 RME 流防止了结晶盐的沉积。在底部产物 (E3) 中收集了盐、重化合物和剩余的 RME。将水以 3 : 1 的比例添加至底部产物 (E3), 以回收水相中的盐和重亲水化合物, 和回收几乎纯的疏水 RME 相。在两次倾倒步骤之后回收的 RME 物质的总量代表了给料于蒸发器的起始质量的 97%。因此, 判断由于其在亲水相中的溶解性造成的 RME 丧失为可忽略的。

[0191] 该操作显示几乎所有的 PDO, 以及 70% 的甘油回收于馏出物的重相。已将盐和重化合物转移至水流, 其并不含有任何有价值的产物, 而可丢弃。大部分的 PDO 和甘油回收于脱盐流中, 其可用作本发明中所述的“重溶剂”, 例如以从浓缩的发酵液回收 PDO。

[0192] 实施例 4

[0193] 将通过本发明中所述的蒸馏工艺纯化的 1,3-丙二醇 (PDO) 样品用作下述实验的起始材料。该蒸馏 PDO 样品的分析显示高于 99% w 的纯度, 但显示仍存在痕量有机杂质例如酯或含氯化合物。这些杂质导致高的残余电导率和吸光度。

[0194] 因此, 使用离子交换和吸附作为锦上添花的纯化技术以达到更高的质量。首先, 通过离子交换在混合床离子交换树脂上处理经蒸馏的 PDO。使用的离子交换树脂购自 Purolite (混合床树脂 MB400- 与二乙烯基苯交联的凝胶聚苯乙烯, 其官能团由 40% 磺酸和 60% 季铵盐组成), 并在使用之前漂洗 5 次。一次漂洗由用渗透水 (osmosed water) 以 4 的水: 树脂质量比清洗树脂 10 分钟组成。

[0195] 在处理之前, 将一些水添加至经蒸馏的 PDO, 以防止树脂降解: 添加水直至水重量分数达到 20%。以分批模式进行处理, 其中树脂在全混合物中的质量分数为 19%。

[0196] 下表给出了经水化的 PDO 的测量电导率和吸光度作为树脂接触时间的函数。操作是以分批模式进行的, 在操作过程中剧烈混合树脂和产物。

[0197] 表 5 :经离子交换处理的 PDO 样品的电导率和吸光度

树脂接触时间(h)	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	吸光度 (UV 270nm)
0.0 (初始样品)	1.3	4.6990
1.0	0.3	1.9310
2.0	0.2	1.2030
3.0	0.2	0.8666
4.0	0.2	0.6665
5.0	0.2	0.3756
15.0	0.2	0.1098

[0199] 电导率的减少确证了未经蒸馏工艺消除的残余离子性杂质通过离子交换处理去除。GC 分析也确证了大部分产色有机杂质通过离子交换处理而去除。

[0200] 然后将经过离子交换处理的 PDO 和水的混合物通过在活性碳上的吸附来处理。活性炭购自 CECA (GAC 1240), 并未经任何初步处理而使用。吸附步骤以分批模式进行, 其中总混合物中活性炭的重量分数为 20%。

[0201] 下表给出了经水化的 PDO 测量的吸光度作为吸附剂接触时间的函数。

[0202] 表 6 :通过在活性碳上的吸附处理的 PDO 样品的吸光度

树脂接触时间 (h)	活性炭接触时间 (h)	吸光度 (UV 270nm)
5.0	0.0	0.3756
5.0	4.0	0.0139
5.0	7.0	0.0020
15.0	0.0	0.1098
15.0	4.0	0.0042
15.0	7.0	0.0020

[0204] 上述结果确证了无论如何组合, 离子交换和活性炭上的吸附允许显著地降低通过本发明中所述工艺获得的蒸馏的 PDO 的电导率和 / 或吸光度。因此, 离子交换和吸附对于使最终产物达到非常高的纯度均为相关的技术。

[0205] 实施例 5

[0206] 将含有 1,2- 丙二醇 (MPG) 的经过滤的发酵液 (A1) 用作下述实验的起始材料。

[0207] 发酵液的过滤由 0.65 μm 截止值的微滤组成。

[0208] 通过 HPLC 分析微滤渗出物, 而结果报道于表 7。

[0209] 表 7 :经微滤的 MPG 发酵液 (混合物 A1) 的组成

[0210]

有机分析		离子分析	
化合物	浓度%	离子	浓度 g/l
1,2-丙二醇(MPG)	4.43	Na ⁺	0.47
柠檬酸	0.02	NH ₄ ⁺	4.29
葡萄糖	0.05	K ⁺	0.54

[0211]

琥珀酸	0.10	Mg ²⁺	0.09
甘油	0.05	Ca ²⁺	0.02
乙酸	0.77	Cl ⁻	0.05
羟基丙酮	0.31	SO ₄ ⁻	4.91
乙醇	0.04	PO ₄ ⁻	0.40
丙酮酸	0.17		
甲基乙二醛	0.02		
水: qs 1L			

[0212] 首先通过蒸发来浓缩 (A1) 经过滤的发酵液。将 (A1) 经过滤的发酵液 (51.0kg) 上样于热虹吸管型蒸发器。操作顶压为 120 毫巴。蒸发了 91.5wt% 的溶液。上部产物主要由水组成, 并含有 0.36wt% 的 MPG。(B1) 浓缩混合物中 MPG 级分为 42.1wt%。因此, MPG 产率为 80.8wt%。

[0213] 盐的结晶并不在该浓缩水平发生。

[0214] 然后将甘油添加至 (B1) 浓缩产物, 以达到 20w% 的甘油重量分数。甘油购自 Sigma-Aldrich(99% 纯度 -GC 分析), 然后不经进一步纯化而使用。将获得的 (C1) 富含甘油的混合物给料于具有内部冷凝器的实验室刮膜薄膜蒸发器。操作压力设定为 50 毫巴。加热温度设置为 130°C 上升至 150°C。

[0215] 蒸发出了有价值的化合物, 包括大部分 MPG。通过刮擦蒸发器壁和连续的甘油流防止了结晶盐的沉积。在底部产物中收集了盐、重化合物和相当一部分的甘油。(D1) 馏出物的回收质量为 1.06kg, 而馏出物对进料的质量比为 64.3%。(D1) 馏出物中的 MPG 重量分数为 50.8%。因此, 在上述盐消除步骤中 MPG 产率为 97.0%。

[0216] 通过上述蒸发步骤有效地从发酵液去除了盐, 以及重的不溶性杂质。然后通过连续蒸馏步骤在 10 至 70 毫巴的压力水平和 80 至 120°C 的加热温度处理馏出物 (D1), 以给出几乎纯的 MPG。产生了三个具有高于 99% 纯度 (通过 HPLC 测量) 的样品, 而无任何痕量的表 7 中报道的杂质。

[0217] 参考文献

[0218] 说明书中引用的专利文献

[0219] EP1218327

- [0220] US 7, 056, 439
- [0221] EP 1103618
- [0222] WO 2004/101479
- [0223] US 6, 361, 983
- [0224] US 5, 254, 467
- [0225] WO 2009/068110
- [0226] US 2004/222153
- [0227] 说明书中引用的非专利文献
- [0228] Gong 等, Desalination 191(2006)193-199
- [0229] Gong 等, Desalination 161(2004)169-178
- [0230] Zhi-Long Xiu 和 An-ping Zeng, Appl. Microbiol Biotechnol., 78 :917-926, 2008

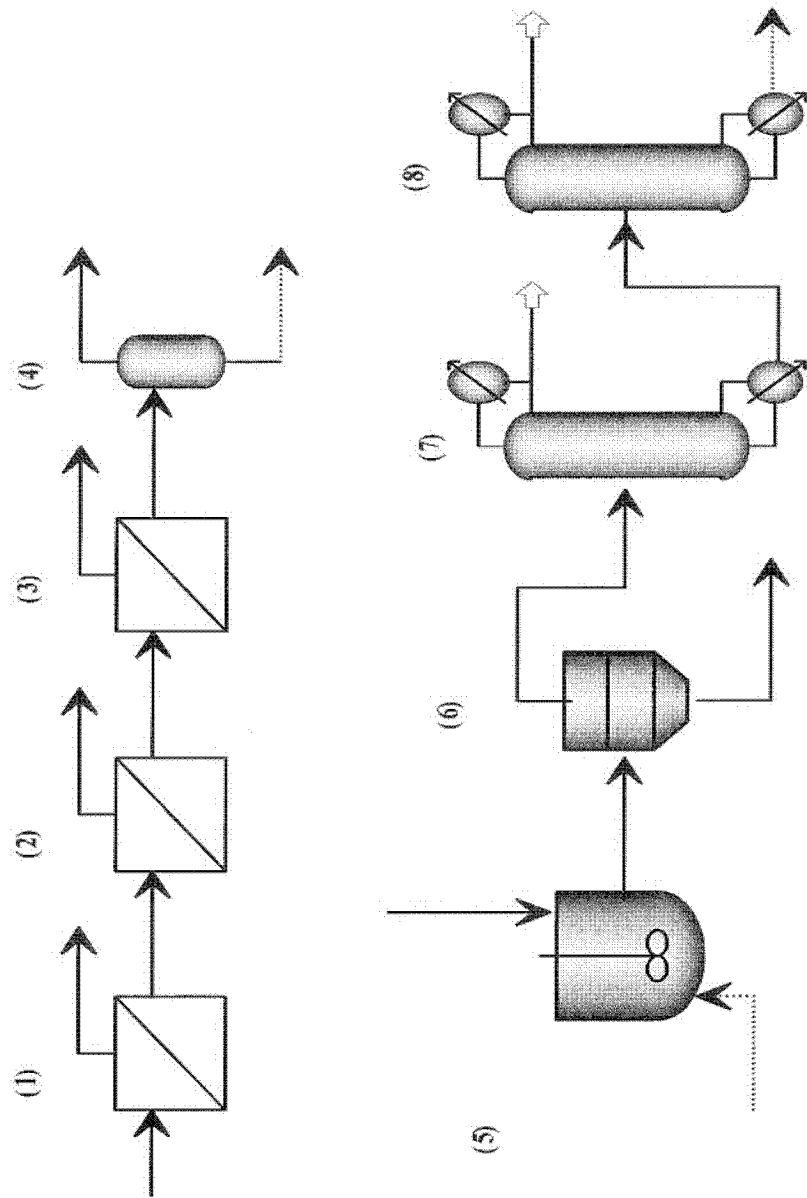


图 1

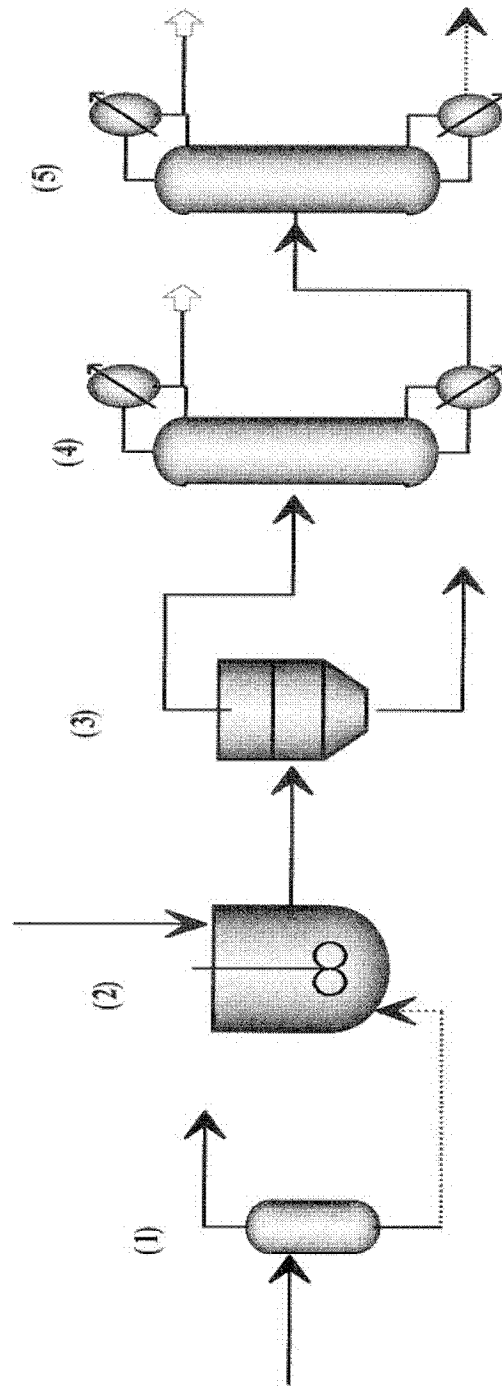


图 2

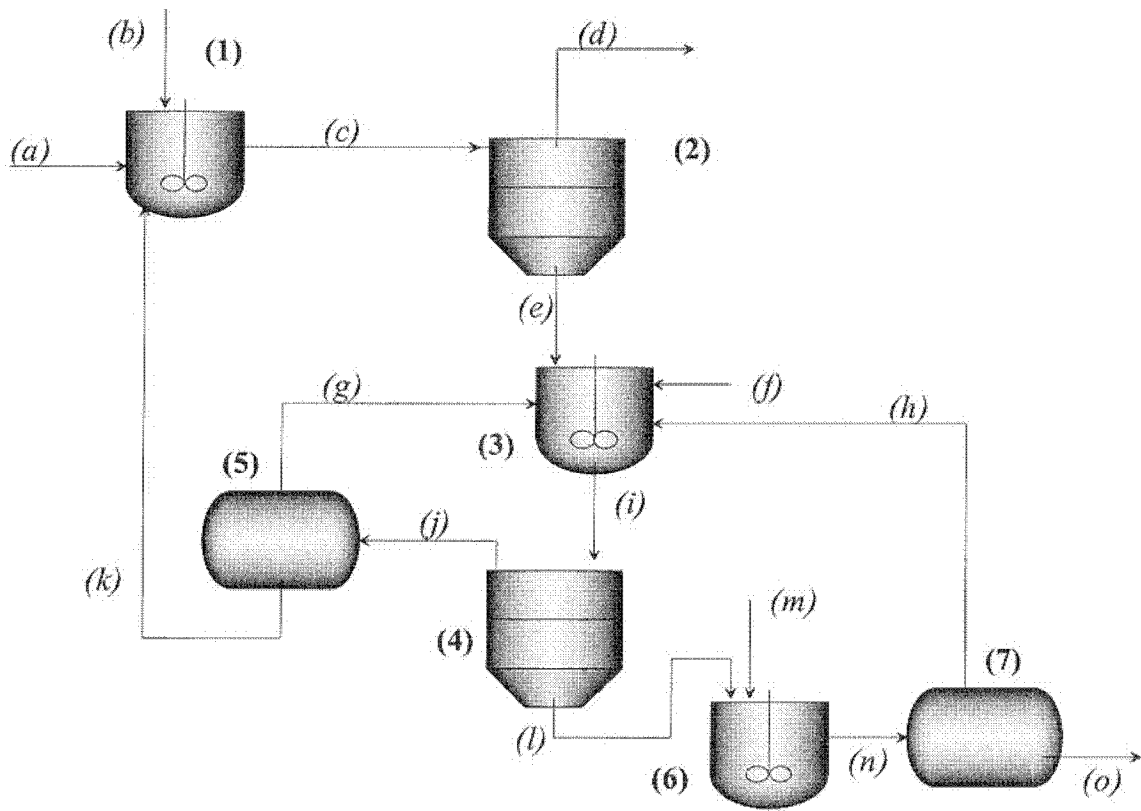


图 3

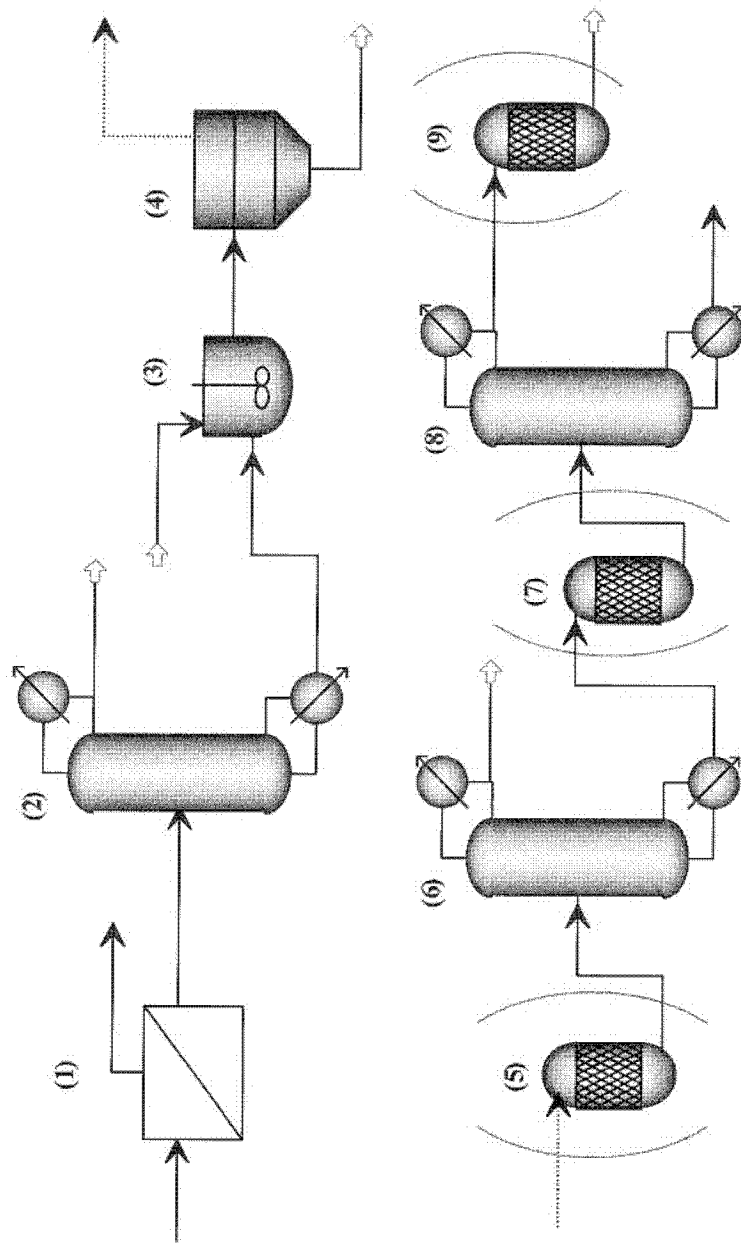


图 4