



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102329211 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201110269422. 5

(22) 申请日 2011. 09. 13

(71) 申请人 淮安清江石油化工有限公司
地址 223002 江苏省淮安市清浦区化工路
22 号

(72) 发明人 卢利玲 洪军业 桂秋芬 王毅

(74) 专利代理机构 淮安市科翔专利商标事务所
32110

代理人 韩晓斌

(51) Int. Cl.

C07C 51/42 (2006. 01)

C07C 55/02 (2006. 01)

C07C 55/21 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

C₁₂-C₁₃ 长链二元酸的精制方法

(57) 摘要

本发明公开了 C₁₂-C₁₃ 长链二元酸的精制方法, 该精制方法步骤: 生物发酵法生产的 C₁₂-C₁₃ 长链二元酸粗品加入溶解罐内, 同时加入活性炭或树脂; 向上述溶解罐内加入纯净水或去离子水, 开启搅拌并升温, 使二元酸全部溶于水中, 而不溶物则被活性炭或树脂吸附; 用氮气将溶解罐内固液混合物压入耐压的过滤机, 除去活性炭, 得清澈液体; 将上述清澈液体降温, 用离心机离心脱水, 得湿滤饼; 用纯净水或去离子水冲洗湿滤饼, 对滤饼进行干燥, 得二元酸精品。本发明的精制方法采用成本低廉、无毒无害、安全环保的溶剂对长链二元酸粗品进行精制, 得到可用于后续聚合工艺的长链二元酸精品。

1. C_{12} - C_{13} 长链二元酸的精制方法,其特征在于该精制方法包括以下步骤:

步骤 1:取生物发酵法生产的 C_{12} - C_{13} 长链二元酸粗品或二元酸湿滤饼加入耐压的溶解罐内,同时加入活性炭或树脂,其中二元酸与活性炭或树脂的比例为 5 ~ 10:1;

步骤 2:向上述步骤 1 中的溶解罐内加入纯净水或去离子水,开启搅拌并升温加热至 140-210 $^{\circ}$ C,使二元酸全部溶于水中,控制压力 0.36Mpa ~ 1.9Mpa 恒温 30min,让吸附剂充分地吸附杂质和色素等不溶物,其中溶剂与二元酸的比例为 5 ~ 10:1;

步骤 3:用氮气将溶解罐内固液混合物压入耐压的过滤机内过滤,除去活性炭,得清澈液体;

步骤 4:将上述步骤 3 的清澈液体降温至 80 $^{\circ}$ C 保温 2 小时,再缓慢降温至 20 $^{\circ}$ C,降温速度控制为 20 $^{\circ}$ C / 小时,用离心机离心脱水,得二元酸湿滤饼;

步骤 5:用纯净水或去离子水冲洗湿滤饼 1 ~ 5 分钟,采用离心机高速离心脱水后,得二元酸滤饼,对滤饼进行干燥,得到二元酸精品。

C₁₂-C₁₃ 长链二元酸的精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物化工领域中微生物发酵法生产长链二元酸工艺,具体涉及 C₁₂-C₁₃ 长链二元酸的精制方法。

背景技术

[0002] 长链二元酸是一种有着重要和广泛工业用途的精细化工产品,是制造高级香料、高性能尼龙工程塑料、高档尼龙热熔胶、高温电解质、高级润滑油、高级油漆和涂料、耐寒性增塑剂、树脂、医药和农药的重要原料。10 个碳以上的长链二元酸在自然界中不单独存在,其来源有三种。一、植物油裂解制取:一部分长链二元酸,可以从植物油裂解制取,但其纯度只达到 70% 左右,且受农田和气候等条件的限制,其产量都不大。二、化学合成法制取:所有的长链二元酸都不可能用化工方法从石油中的正构烷烃直接氧化制取,因为化学氧化时,正构烷烃发生断链而得不到和正构烷烃相应链长的单一二元酸,迄今,仅有十二碳二元酸可以通过化学方法合成进行工业化生产,它是以丁二烯为原料,经过 9 个复杂的反应步骤合成的,既需要高温、高压和催化剂,又需防火、防爆和防毒装置,由于条件苛刻、步骤多、收率低、成本高和环境污染严重,影响其大规模工业化生产。三、生物工程技术生产:微生物具有一种特异的氧化能力,通过胞内酶的作用,可在常温常压下,氧化石油中的正构烷烃的两端两个甲基,一步加上 4 个氧原子,生成与基质正构烷烃相应链长的各种长链二元酸,此法开辟了长链二元酸的新来源,弥补了化工生产的不足。

[0003] 上世纪 60-70 年代,各国相继开展了微生物氧化正构烷烃生产长链二元酸工艺路线的可行性研究,发酵法生产长链二元酸的工艺产业化的障碍,包括生物发酵技术的开发和二元酸的提取和精制。上世纪 70 ~ 80 年代国内外在生物发酵技术上取得突破,如中国科学院微生物研究所培育的一株热带假丝酵母突变株,产酸水平已经由 60-80g/L 提高到 130-160g/L,达到工业化生产的水平,并申请两项国家专利,由此发酵法生产长链二元酸开始进入小规模工业化生产阶段。

[0004] 发酵结束后的长链二元酸发酵液经破浮分层、活性炭脱色、酸化结晶、板框压滤、干燥后得到的二元酸产品,其色泽、纯度、总氮含量、灰份等指标均达不到聚合级要求,严重影响下游产品的质量。因此,如何提高生物发酵法生产长链二元酸的产品质量成为生产企业和科研单位共同关注的焦点。

[0005] 目前精制长链二元酸的方法一般分为溶剂法和水相法两大类。其中溶剂法虽能解决上述问题,但由于所用的有机溶剂大多数具有强烈的挥发性、腐蚀性且有毒有害、易燃易爆,因此对设备的密闭性、材质有较高要求,对生产装置的安全、环保、职业卫生有特殊要求,增加投资成本。另外,有机溶剂的价格较高、损耗较大,产品精制的成本居高不下,缺乏市场竞争力。水相法克服了溶剂法的缺陷,但其产品的纯度、外观色泽、总氮含量等指标不能达到聚合级要求。如日本矿业公司在 JP56-261193、JP56-261194 中提出了水相法分离二元酸的方法,其操作过程是将终止发酵液经碱化静置、离心除菌、加硅藻土吸附未反应物和反应副产物后过滤,滤液经酸析结晶,最后经过滤和干燥得到二元酸产品。该方法存在的主

要问题是碱化静置过程存在细胞自溶,使细胞内蛋白质、色素等杂质溶入发酵液中,因此二元酸产品总酸纯度最高只有 98.5%,且产品有色物质难以除去,使产品外观呈淡茶色。另外,还有国内抚顺研究院开发的通过对发酵液的适当预处理,经反复加热、结晶、洗涤等步骤来精制长链二元酸,但都由于步骤繁琐、过程难于控制、产品的纯度达不到要求、收率低等缺点而不能被工业化推广应用。如抚顺研究院在 CN98121048.1 中提出的长链二元酸单盐结晶技术,是将二元酸发酵液经酸化,生成长链二元酸单盐,再加热溶解、冷却结晶、过滤得单盐滤饼,再将单盐滤饼加热溶解并酸化使之完全生成长链二元酸,最后经冷却结晶、过滤、洗涤和干燥等步骤制得纯度大于 99% 的二元酸产品。该方法利用长链二元酸单盐吸附色素及蛋白质能力弱的特点成功地降低了产品的色度,提高了产品的质量。但是,由于生成单盐的工艺流程难以控制,操作步骤繁琐且得到的产品单酸含量低、收率低等缺点而难以被工业化推广应用。因此,开发出廉价的、安全环保的、操作简单的二元酸精制技术,使最终产品达到聚合级要求一直是厂家关注和研究的焦点。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于:提供一种 C_{12} - C_{13} 长链二元酸的精制方法,该精制方法采用成本低廉、无毒无害、安全环保的溶剂对长链二元酸粗品进行精制,得到可用于后续聚合工艺的长链二元酸精品。

[0007] 本发明的技术解决方案是该精制方法包括以下步骤:

步骤 1:取生物发酵法生产的 C_{12} - C_{13} 长链二元酸粗品或二元酸湿滤饼加入耐压的溶解罐内,同时加入活性炭或树脂,其中二元酸与活性炭或树脂的比例为 5 ~ 10:1;

步骤 2:向上述步骤 1 中的溶解罐内加入纯净水或去离子水,开启搅拌并升温加热至 140-210 $^{\circ}$ C,使二元酸全部溶于水中,控制压力 0.36Mpa ~ 1.9Mpa 恒温 30min,让吸附剂充分地吸附杂质和色素等不溶物,其中溶剂与二元酸的比例为 5 ~ 10:1;

步骤 3:用氮气将溶解罐内固液混合物压入耐压的过滤机内过滤,除去活性炭,得清澈液体;

步骤 4:将上述步骤 3 的清澈液体降温至 80 $^{\circ}$ C 保温 2 小时,再缓慢降温至 20 $^{\circ}$ C,降温速度控制为 20 $^{\circ}$ C / 小时,用离心机离心脱水,得二元酸湿滤饼;

步骤 5:用纯净水或去离子水冲洗湿滤饼 1 ~ 5 分钟,采用离心机高速离心脱水后,得二元酸滤饼,对滤饼进行干燥,得到二元酸精品。

[0008] 本发明采用一定温度、压力下的纯净水或去离子水溶解二元酸粗品或二元酸湿滤饼,并加入适当比例的活性炭吸附色素及蛋白质等杂质,过滤除去活性炭,经冷却、结晶、干燥得二元酸精品,与其它长链二元酸精制工艺相比,其溶剂来源容易、价格低廉、无毒无害、安全环保,且对设备要求低、装置投资少、工艺流程易于控制、溶剂循环利用,得到的产品外观呈纯白晶体状,总酸 $\geq 99\%$ 、单酸 $\geq 98.5\%$ 、铁离子 ≤ 3 mg/kg、总氮 ≤ 30 mg/kg,完全达到优级品标准,满足聚合级要求。

具体实施方式

[0009] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术解决方案,这些实施例不能理解为是对技术解决方案的限制。

[0010] 实施例 1 :将 10g 十二碳二元酸粗品及 1g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 140℃,控制压力 0.36Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 1 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100 ~ 105℃,干燥 2 ~ 4 小时,得到 9.7g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0011] 实施例 2 :将 20g 十二碳二元酸粗品及 2g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 170℃,控制压力 0.80Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 2 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100 ~ 105℃,干燥 2 ~ 4 小时,得 19.5g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0012] 实施例 3 :将 30g 十二碳二元酸粗品及 3g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 190℃,控制压力 1.3Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 2 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100 ~ 105℃,干燥 2 ~ 4 小时,得到 29.0g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0013] 实施例 4 :将 10g 十三碳二元酸粗品及 1g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 140℃,控制压力 0.36Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 1 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100 左右℃,干燥 2 ~ 4 小时,得到 9.6g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0014] 实施例 5 :将 30g 十三碳二元酸粗品及 3g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 190℃,控制压力 1.3Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 3 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100℃左右,干燥 2 ~ 4 小时,得到 29.2g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0015] 实施例 6 :将 40g 十三碳二元酸粗品及 5g 平均粒径为 300 目的活性炭加入带有搅拌与加热系统的压力容器中,向容器内加入 100ml 的纯净水,开启搅拌及加热蒸汽,加热至 210℃,控制压力 1.9Mpa 并维持 30min,用氮气将容器内固液混合物压入压力过滤机内过滤,除去活性炭,将得到的清液降温至 80℃保温 2 小时,再缓慢降温至 20℃,降温速度控制为 20℃/小时,用离心机离心脱水,用纯净水冲洗湿滤饼 3 分钟,再次离心后,将滤饼放入烘箱中控制温度 100℃左右,干燥 2 ~ 4 小时,得到 39.5g 二元酸精品。分析结果见表 1。

[0016] 表 1 实施例 1-6 分析结果

试验序号	产品外观	总酸含量% (m/m)	单酸含量% (m/m)	总氮含量 (mg/Kg)	产品收率 (%)
1	白色晶体	99.5	98.6	15	97
2	白色晶体	99.6	98.7	20	97.5
3	白色晶体	99.8	98.5	17	96.7
4	白色晶体	99.7	98.8	15	96
5	白色晶体	99.5	98.6	18	97.3
6	白色晶体	99.2	98.9	10	98.8

一、总酸含量测试标准：

1、以酚酞作为指示剂，用氢氧化钠溶液滴定。

[0017] 2、测定：精确称取 0.5g 二元酸样品置于 250ml 锥形瓶中，加入 30ml 中性乙醇溶液，待样品全部溶解后，滴入几滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准液滴至微红色，并保持 30 秒不退色为终点。

[0018] 3、计算：

$$\text{二元酸}(\%) = N \times V \times M / 2000 / m \times 100\%$$

N——NaOH 浓度，mol/L

V——NaOH 体积，ml

m——样品重量，g

二、单酸含量的测定：

1、仪器：气相色谱仪，检测器为氢火焰离子化检测器，30m 毛细管柱 SE30。

[0019] 2、样品的制备：取适量的二元酸样品置于小管中，加 25% 四甲基氢氧化铵溶解酯化，酚酞作为指示剂，淡红色。

[0020] 3、色谱参数：检测器温度为 150℃，气化室温度 220℃，柱温：程升 6℃ / min、200℃ -260℃，终温保持 15min。

[0021] 4、除去溶剂峰外，对其它所有的峰进行归一化积分，其中主峰为单酸。

[0022] 三、总氮含量测试标准：

$$N\% = N \text{液} \times M \text{溶剂} / M \text{产品} \times 100\% ;$$

M 产品 —— 配置测试溶液所用产品质量；

M 溶剂 —— 配置测试溶液所用溶剂质量；

N 液 —— 由 TSN-2000 硫氮仪测量的溶液氮含量。

[0023] 四、收率计算公式：

$$Y = (M1/M2) \times 100\% ;$$

Y—— 收率；

M1——100g 发酵液不经处理直接酸化结晶所得固体烘干后的质量；

M2——100g 发酵液经过本方法处理后所得固体烘干后的质量。