

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710052905.3

[51] Int. Cl.

C07C 309/30 (2006.01)

C07C 303/44 (2006.01)

C07C 229/08 (2006.01)

C07C 227/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101108815A

[22] 申请日 2007.8.3

[21] 申请号 200710052905.3

[71] 申请人 湖北新生源生物工程股份有限公司

地址 434300 湖北省公安县斗湖堤镇沿江路1号

[72] 发明人 肖国安 章平 曾庆群 王先兵

[74] 专利代理机构 荆州市技经专利事务所

代理人 陈江桥

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法

[57] 摘要

本发明提供了一种L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法,适用于在蛋白质水解或生物发酵工艺中用沉淀法提取L-亮氨酸所产生的废液的处理。本发明是将沉淀提取了L-亮氨酸磷酸盐粗品的母液或/和将L-亮氨酸磷酸盐粗品氨解提取了L-亮氨酸后的母液调节到 $\text{pH}=2\sim 6$,通过强酸性阳离子交换树脂,将树脂流出液浓缩后用硫酸酸化至 $\text{pH}\leq 2$,将其回收作为沉淀剂,用于混合氨基酸母液沉淀分离L-亮氨酸。本发明使用作沉淀剂的邻二甲苯4-磺酸能循环使用,使废水达标排放。

1、L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法，是将用沉淀法提取了L-亮氨酸磺酸盐粗品的母液或/和将L-亮氨酸磺酸盐粗品氨解提取了L-亮氨酸的母液调节至 $\text{pH}=2\sim 6$ ，通过强酸性阳离子交换树脂，将树脂流出液用硫酸酸化至 $\text{pH}\leq 2$ ，将其浓缩后回收作为沉淀剂，用于混合氨基酸母液沉淀分离L-亮氨酸。

2、根据权利要求1所述L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法，通过树脂前的所述母液，酸性液用氨水调节所述 pH 值，碱性液用盐酸调节所述 pH 值。

3、根据权利要求1所述L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法，所述混合氨基酸母液，是由蛋白质水解产生或者由生物发酵产生。

L-亮氨酸生产中沉淀剂回收再利用方法

技术领域:

本发明涉及蛋白质水解工艺或者发酵工艺中用沉淀法生产 L-亮氨酸所产生的废液的处理。

背景技术:

目前,获得多种氨基酸产品,可通过蛋白质水解工艺或者生物发酵工艺实现。L-亮氨酸产品,通常是在上述工艺中用沉淀法取得。沉淀法提取 L-亮氨酸,是向通过所述水解工艺或者发酵工艺产生的混合氨基酸母液中,加入过量沉淀剂邻二甲苯 4-磺酸,使母液中的 L-亮氨酸与邻二甲苯 4-磺酸形成 L-亮氨酸磺酸盐粗品,过滤该复盐粗品并进行氨解,L-亮氨酸即被分离出来。将提取了所述复盐粗品的滤液,通过强酸性阳离子交换树脂,就能进一步分离提取其它氨基酸。

在实施这种提取 L-亮氨酸的沉淀法过程中,虽然氨解 L-亮氨酸复盐,分离了 L-亮氨酸,但沉淀剂邻二甲苯 4-磺酸与氨根结合生成其铵盐,氨解液被作为废液直接排放了;在上树脂前提取了 L-亮氨酸磺酸盐粗品的滤液中,存在着因使用所述沉淀剂而产生的大量磺酸,而含有大量磺酸的树脂流出液也是作为废液被排放了。由于沉淀剂未得到回收,不仅使沉淀剂原材料消耗很大,也产生环境污染问题。

为解决沉淀法中因存在大量磺酸,给使用树脂进一步提取其它氨基酸带来困难的问题。ZL91100349.5 采用碱土金属氧化物、氢氧化物沉降磺酸盐来解决氨基酸混合液的纯化。该方法虽然沉淀了混合氨基酸母液中的大量磺酸及可溶性磺酸盐,然而,大量的磺酸与碱土金

属离子形成了固形物，使沉淀剂无法回收。

发明内容：

本发明的目的，是解决当前沉淀法提取 L-亮氨酸生产中用作沉淀剂的邻二甲苯 4-磺酸未得到回收再用，从而使该原料消耗量高，以及使用该沉淀剂所产生的生成物还产生污染的问题。

本发明的另一目的，是使邻二甲苯 4-磺酸沉淀剂的回收率高，并且无杂质产生。

上述目的是通过这样的技术方案予以实现的：将用沉淀法提取了 L-亮氨酸磺酸盐粗品的母液或/和将 L-亮氨酸磺酸盐粗品氨解提取了 L-亮氨酸的母液调节至 $\text{pH}=2\sim 6$ ，通过强酸性阳离子交换树脂，将树脂流出液用硫酸酸化至 $\text{pH}\leq 2$ ，浓缩后将其回收作为沉淀剂，用于由蛋白质水解或者由生物发酵所产生的混合氨基酸母液沉淀分离 L-亮氨酸。上述母液中的酸性液——提取了 L-亮氨酸磺酸盐粗品的母液，用氨水调节至 $\text{pH}=2\sim 6$ ，上述母液中的碱性液——氨解后的母液，用盐酸调节至 $\text{pH}=2\sim 6$ ，两者的混合液，呈酸性的采用氨水调节所述 pH 值，呈碱性的采用盐酸调节所述 pH 值。

本发明所具有的积极效果是：

1、对作为废液排掉的氨解后母液和树脂流出液，采取用硫酸进行酸化处理，在硫酸存在的条件下，邻二甲苯 4-磺酸铵盐及钠盐与 H^+ 结合，生成邻二甲苯 4-磺酸，使用作沉淀剂的邻二甲苯 4-磺酸被回收，并可直接套用到前段工序，循环使用，使该原材料消耗高的问题得到了解决。

2、由于沉淀 L-亮氨酸所产生的磺酸、磺酸盐可回收，不再将这些物质排掉，使废水能达标排放。

3、由于本发明采用氨水、盐酸调节上树脂前的母液的 pH 值，有利于树脂更有效的吸附母液中的氨基酸，而不产生其它杂质，使树脂流出液中只有沉淀剂形成的盐，从而使硫酸对树脂流出液处理能获得高收率的邻二甲苯 4-磺酸，且被回收物纯度高。

具体实施方式：

下面通过实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

在室温下于经等点电法提取了 L-胱氨酸和 L-酪氨酸的毛发水解混合氨基酸母液，加入邻二甲苯 4-磺酸沉淀 L-亮氨酸，将所形成的 L-亮氨酸磺酸盐粗品滤出待氨解，滤液用氨水调节至 pH=5，再板框过滤，滤液上 H⁺型的 JK007 强酸性阳离子交换树脂，到饱和后（有氨基酸流出）停止上料，收集树脂流出液，用硫酸酸化处理至 pH=2.0，处理后的液体经浓缩后成为邻二甲苯 4-磺酸沉淀剂，或收集备用，或直接输向 L-亮氨酸沉淀提取工段。

实施例 2

在室温下将猪血粉水解混合氨基酸液经减压浓缩赶酸，加入实施例 1 回收的邻二甲苯 4-磺酸沉淀剂，将所形成的 L-亮氨酸磺酸盐粗品滤出氨解，该滤液与粗品氨解后提取了 L-亮氨酸的母液混合，混合液用氨水调节至 pH=3，板框过滤，滤液上 NH₄⁺型的 SA-2 强酸性阳离子交换树脂，饱和后停止上料，收集树脂流出液，用硫酸调至

pH=1.0，浓缩后作为沉淀剂备用。

实施例 3

在室温下将玉米蛋白水解混合氨基酸母液经减压赶酸，滤渣，滤液加入实施例 2 回收的沉淀剂，提取 L-亮氨酸磺酸盐粗品，氨解该粗品，将提走所述粗品后的母液与氨解所述粗品并提取了 L-亮氨酸后的母液混合，混合液用氨水调节该混合液至 pH=2，板框过滤，滤液上处理为 H⁺型或者 NH⁺型强酸性阳离子树脂，树脂饱和后停止上料，收集树脂流出液，用硫酸酸化至 pH=0.5，浓缩后作为沉淀剂备用。

实施例 4

取以葡萄糖作碳源经黄色短杆菌 TL0412 转化的 L-亮氨酸发酵液，经沉降离心机过滤，滤液中加入实施例 3 回收的沉淀剂，提取所形成的 L-亮氨酸磺酸盐粗品，对其进氨解，将氨解后提取了 L-亮氨酸的母液用盐酸调节至 pH=2，板框过滤，滤液上强酸性阳离子交换树脂（JK007）至饱和后停止上料，收集树脂流出液，用硫酸酸化至 pH=0.5，经浓缩后作为沉淀剂备用。