



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102757348 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201210255783. 9

(22) 申请日 2012. 07. 23

(71) 申请人 中粮生物化学(安徽)股份有限公司

地址 233010 安徽省蚌埠市大庆路 73 号

(72) 发明人 夏令和 周勇 王勇 熊结青

顾宗池

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 王凤桐 周建秋

(51) Int. Cl.

C07C 69/704 (2006. 01)

C07C 67/08 (2006. 01)

C07C 59/265 (2006. 01)

C07C 51/42 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种柠檬酸钠母液的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种柠檬酸钠母液的处理方法,该方法包括将柠檬酸钠母液与硫酸接触,得到柠檬酸溶液,并使得到的柠檬酸溶液的 pH 值为 1.3-1.8;在酯化反应条件下,将得到的柠檬酸溶液与一元醇接触,得到含有柠檬酸酯的产物。采用该方法不仅能够有效地将柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠进行回收,还能够得到经济价值高的柠檬酸酯制品,并且对环境友好。

1. 一种柠檬酸钠母液的处理方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:
 - 1) 将柠檬酸钠母液与硫酸接触,得到柠檬酸溶液,并使得到的柠檬酸溶液的 pH 值为 1.3-1.8;
 - 2) 在酯化反应条件下,将步骤 1) 得到的柠檬酸溶液与一元醇接触,得到含有柠檬酸酯的产物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤 1) 中,所述得到的柠檬酸溶液的 pH 值为 1.4-1.6。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,步骤 2) 中,所述酯化反应条件包括:反应温度为 100-120°C,反应时间为 4-7 小时。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,步骤 2) 中,所述酯化反应条件还包括:在酯化反应过程中分离反应体系中的水。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤 2) 中,所述柠檬酸溶液中的柠檬酸与一元醇的摩尔比为 1:4-8。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,该方法还包括将所述含有柠檬酸酯的产物进行中和、水洗、脱醇和脱色。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述中和以及水洗的步骤使得含有柠檬酸酯的有机相的酸值为 0.15mgKOH/g 以下;所述中和所用试剂选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或多种。
8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述脱醇和脱色同时进行;所述脱醇和脱色同时进行的方法为:在含有柠檬酸酯的有机相中加入活性炭,并通过蒸馏除去所述有机相中的一元醇。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,以所述有机相的量为 1L 计,所述活性炭的用量为 3-30g。
10. 根据权利要求 1、5、6 或 8 所述的方法,其中,所述一元醇选自正丁醇、异丁醇、正戊醇和正己醇中的一种或多种。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠的含量为 0.3-0.55g/mL。

一种柠檬酸钠母液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柠檬酸钠母液的处理方法。

背景技术

[0002] 柠檬酸钠广泛用于食品、饮料、香料行业,可作为酸味剂、调味剂及防腐剂、保鲜剂、缓冲剂、螯合剂。在化工行业、化妆品行业及洗涤行业中作为抗氧化剂、增塑剂、洗涤剂。在医药行业中作为抗凝剂。可以广泛应用于化工、皮革、印刷、无毒电镀及原子能等工业。

[0003] 现有工艺多采用将柠檬酸发酵液通过钙盐法提纯得到柠檬酸溶液,再将柠檬酸溶液与氢氧化钠溶液反应制得柠檬酸钠溶液,柠檬酸钠溶液经浓缩、结晶、离心后烘干制得成品,结晶过程中产生大量柠檬酸钠母液,该母液中含有柠檬酸钠。传统处理工艺也是通过钙盐法对柠檬酸钠母液中柠檬酸钠进行回收。其具体方法为通过加入盐酸将柠檬酸钠母液中柠檬酸钠转变为柠檬酸后,再加入碳酸钙得到柠檬酸钙与氯化钠,经固液分离、洗涤后得到固体柠檬酸钙。将固体柠檬酸钙用硫酸酸解得到柠檬酸溶液,柠檬酸溶液经脱色和离子交换后得到柠檬酸离子交换液。在柠檬酸离子交换液中加入氢氧化钠进行中和得到柠檬酸钠溶液。将柠檬酸钠溶液经浓缩、结晶、离心、烘干后得到柠檬酸钠成品。

[0004] 采用传统处理工艺从柠檬酸钠母液中回收柠檬酸钠的过程中,需要消耗盐酸、碳酸钙、硫酸,并产生硫酸钙固体废弃物,成本高且不利于环保。另外,在酸化步骤中,终点不易控制,盐酸过量会造成盐酸的浪费,盐酸不足会使柠檬酸钠母液没有完全酸化,残余的柠檬酸钠不能够和碳酸钙反应,造成收率损失,因此,该工艺收率只能够达到65-70重量%。并且,由于反应生成大量的氯化钠,柠檬酸钙中含有大量的氯化钠,即使在洗涤中,使用大量热水量也不能够将氯化钠充分洗出,造成酸解后柠檬酸溶液中的氯离子含量高,进而导致离子交换树脂用量大。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服传统处理工艺中柠檬酸钠母液处理的成本高、收率低,且对环境不友好等问题,提供一种新的柠檬酸钠母液的处理方法,采用该方法不仅能够有效地将柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠进行回收,还能够得到经济价值高的柠檬酸酯制品,并且对环境友好。

[0006] 本发明提供了一种柠檬酸钠母液的处理方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0007] 1) 将柠檬酸钠母液与硫酸接触,得到柠檬酸溶液,并使得到的柠檬酸溶液的pH值为1.3-1.8;

[0008] 2) 在酯化反应条件下,将步骤1)得到的柠檬酸溶液与一元醇接触,得到含有柠檬酸酯的产物。

[0009] 采用本发明的柠檬酸钠母液的处理方法,不仅能够将柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠高收率地进行回收,并且还能够得到经济价值高的柠檬酸酯制品。人们通常认为,采用柠檬酸晶体作为反应原料才能够得到高纯度的柠檬酸酯制品,但是本发明的发明人意外地发

现,通过本发明的方法,直接采用柠檬酸钠母液制备柠檬酸酯制品,柠檬酸钠母液中所含有的各杂质不但几乎不进入到柠檬酸酯制品中,并且能够高收率且高纯度地得到柠檬酸酯制品。推测能够得到高收率的柠檬酸酯的原因可能为:加入硫酸后,得到柠檬酸溶液相当于硫酸钠与柠檬酸的混合溶液,硫酸钠可以作为柠檬酸酯化时的催化剂,促进反应的进行;此外,柠檬酸母液中的各杂质是水溶性的,因此,很容易与有机相中含有的柠檬酸酯进行分离,并且,优选通过同时进行脱醇和脱色,不仅能够除去有机相中的一元醇,活性炭中含有的水,还能够更有效地除去残留在有机相中微量存在的杂质(即来自柠檬酸母液的杂质)。

[0010] 此外,采用本发明的方法,没有废弃物产生,对环境友好。

具体实施方式

[0011] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0012] 本发明的柠檬酸钠母液的处理方法包括以下步骤:

[0013] 1) 将柠檬酸钠母液与硫酸接触,得到柠檬酸溶液,并使得到的柠檬酸溶液的 pH 值为 1.3-1.8;

[0014] 2) 在酯化反应条件下,将步骤 1) 得到的柠檬酸溶液与一元醇接触,得到含有柠檬酸酯的产物。

[0015] 在本发明中,所述柠檬酸钠母液为:采用将柠檬酸发酵液通过钙盐法提纯得到柠檬酸溶液,再将柠檬酸溶液与氢氧化钠溶液反应制得柠檬酸钠溶液,柠檬酸钠溶液通过浓缩结晶并分离后得到的液体。在本发明中,对所述柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠的含量没有特别的限制,可以是任意的浓度。但从原料容易入手方法来考虑,优选所述柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠的含量为 0.3-0.55g/mL,更优选为 0.4-0.5g/mL。

[0016] 根据本发明,该方法包括将柠檬酸钠母液与硫酸接触,得到柠檬酸溶液。在本发明中对所述硫酸的浓度没有特别的要求,可以为任意的浓度。但为了减少后续酯化反应的规模,优选使用浓度高的硫酸水溶液,例如,浓度在 90 重量% 以上的硫酸水溶液;更优选为浓度在 95 重量% 以上的硫酸水溶液。从试剂来源上来考虑,最优选使用浓硫酸(即浓度为 98 重量% 的硫酸水溶液)。

[0017] 此外,在本发明中,硫酸的用量除了要使柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠转化为柠檬酸以外,还要使得到的柠檬酸溶液的 pH 值在 1.3-1.8 的范围内。优选情况下,使得到的柠檬酸溶液的 pH 值在 1.4-1.6 的范围内。当所述得到的柠檬酸溶液的 pH 值在 1.3-1.8 的范围内时,可以有效地促进后续酯化反应的进行。

[0018] 根据本发明,该方法包括在酯化反应条件下,将所述得到的柠檬酸溶液与一元醇接触,得到含有柠檬酸酯的产物。优选情况下,所述酯化反应条件包括反应温度为 100-120°C,反应时间为 4-7 小时;更优选所述酯化反应条件包括反应温度为 105-115°C,反应时间为 5-6 小时。

[0019] 根据本发明,优选情况下,所述一元醇与柠檬酸溶液中柠檬酸的摩尔比为 4-8:1,优选为 5-7:1。用硫酸将 pH 值调节到上述范围内时,硫酸加入量充分,可以使柠檬酸钠母液中柠檬酸钠全部转化为柠檬酸。因此,在本发明中可以认为柠檬酸溶液中柠檬酸的摩尔量与柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的摩尔量相同。

[0020] 根据本发明,所述一元醇的种类应该根据合成的目标柠檬酸酯的种类进行合理地选择,可以为现有的各种能够与柠檬酸发生酯化反应,且难以溶于水的一元醇。例如,当需要合成柠檬酸三丁酯时,所述一元醇应为正丁醇;当需要合成柠檬酸三戊酯时,所述一元醇应为正戊醇。优选情况下,所述一元醇可以选自正丁醇、异丁醇、正戊醇和正己醇中的一种或多种。

[0021] 根据本发明,为了进一步提高酯化反应的产率,该方法还包括在酯化反应过程中分离反应体系中的水。对所述分离的方法没有特别的要求,可以采用本领域通用的方法。优选情况下,可以通过分水器来实现。使用分水器时,一方面可以收集来自反应体系中的水和一元醇,另一方面可以在分水器中将水和一元醇进行分离,将水排出到反应体系之外,并将一元醇重新返回到反应体系中,提高原料浓度,从而有效地促进酯化反应的进行。

[0022] 另外,在本发明中,可以采用间歇操作,也可以采用连续操作,加料方式也可以为本领域技术人员公知的任何适宜的方式,本发明对此均无特殊要求,在此不再赘述。

[0023] 根据本发明,为了得到更为纯净的柠檬酸酯,优选地,该方法还包括将所述含有柠檬酸酯的产物进行中和、水洗、脱醇和脱色。所述中和是为了去除未反应的柠檬酸及残留的硫酸,所述中和所用试剂通常可以选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或多种。由于中和反应生成的柠檬酸盐是水溶性的,并且柠檬酸母液中的各杂质也是水溶性的,因此,很容易与有机相中含有的柠檬酸酯进行分离。所述水洗的目的是为了进一步纯化柠檬酸酯,将柠檬酸酯中的水溶性杂质去除。所述脱醇主要是为了纯化柠檬酸酯并回收未反应的一元醇,所述脱醇的方法为本领域技术人员所公知,例如,可以使用蒸馏,根据一元醇与柠檬酸酯的沸点不同而将这两种物质分离。所述脱色是为了使得到的柠檬酸酯的色泽较好。

[0024] 在本发明中,为了进一步提高柠檬酸酯的质量,优选所述中和以及水洗步骤使得所述有机相的酸值为 0.15mgKOH/g 以下。进一步优选在脱醇过程中将柠檬酸酯与活性炭接触从而达到脱色的目的,即优选脱醇和脱色同时进行,例如,通过在所述有机相中加入活性炭,并通过蒸馏除去所述有机相中的一元醇。采用这样的操作不仅能够除去有机相中的一元醇,还能够更有效地除去残留在有机相中微量存在的杂质(即来自柠檬酸母液的杂质),并进行脱色,从而能够进一步提高柠檬酸酯的品质。将脱醇和脱色同时进行,其温度为通过蒸馏使一元醇与柠檬酸酯分离的温度。该温度可以根据一元醇与柠檬酸酯的沸点来选择,其选择方法为本领域所公知。

[0025] 另外,为了使活性炭能够在有效地进行脱色的同时,还能够有效地吸附残留在有机相中微量存在的杂质,优选以所述有机相 1L 计,所述活性炭的用量为 3-30g;更优选以所述有机相 1L 计,所述活性炭的用量为 5-20g。

[0026] 根据本发明,该方法还包括将脱醇和脱色后得到的产物进行固液分离,得到柠檬酸酯。所述固液分离的方法可以为本领域所常用的各自方法。例如,过滤。

[0027] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述,但本发明并不仅限于下述实施例。

[0028] 以下实施例中的柠檬酸钠母液为:采用将柠檬酸发酵液通过钙盐法提纯得到柠檬酸溶液,再将柠檬酸溶液与氢氧化钠溶液反应制得柠檬酸钠溶液,并将柠檬酸钠溶液通过浓缩结晶并分离晶体后得到的液体。

[0029] 以下实施例中,柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的含量采用高氯酸滴定法进行测定。具

体测定方如下：

[0030] 1) 称取柠檬酸钠母液约 0.3g (精确至 0.0002g) 于 250mL 三角烧瓶中, 置于微热电炉上蒸干, 冷却后加入冰乙酸 20mL 加热溶解, 冷却后, 加入乙酸酐 10mL, 用 0.1mol/L 的高氯酸标准溶液滴定。以两滴乙酸 - 结晶紫为指示剂, 溶液颜色由紫色经蓝色到绿色为终点。用相同的方法做空白试验, 做必要的修正, 以干物质计算含量。

[0031] 2) 计算：

[0032] 柠檬酸钠 ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) 含量 X_1 (%) 按下式计算：

[0033]

$$X_1 (\%) = \frac{c_{\text{标}}(V - V_0 + V_1)[1 + 0.0011(t_1 - t_2)] \times 0.09803}{m} \times 100$$

[0034] 式中：

[0035] $c_{\text{标}}$ ——标定温度下高氯酸标准溶液的摩尔浓度, mol/L；

[0036] V ——试样滴定耗用高氯酸标准溶液体积, ml；

[0037] V_0 ——空白滴定耗用高氯酸标准溶液体积, ml；

[0038] V_1 ——滴定管校正值；

[0039] 0.09803——与 1.00mL 高氯酸相当的以克表示的二水柠檬酸三钠的质量；

[0040] 0.0011——冰乙酸的膨胀系数；

[0041] t_1 ——标定时温度；

[0042] t_2 ——滴定时温度；

[0043] m ——试样质量, g。

[0044] 3) 允许差：同一试样两次测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 0.2%。

[0045] 以下实施例柠檬酸三丁酯的纯度为通过高压液相色谱法测得的纯度。

[0046] 以下实施例柠檬酸三丁酯的收率通过以下公式计算得到，

[0047] 柠檬酸三丁酯的收率 (%) = 柠檬酸三丁酯的摩尔量 / 柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的摩尔量 $\times 100\%$ 。

[0048] 实施例 1

[0049] 将带有回流管、分水器、温度计和搅拌装置的 3 升四口烧瓶中, 加入 1L 柠檬酸钠母液 (以 $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ 计, 柠檬酸钠含量为 0.4g/mL), 搅拌下滴加浓度为 98 重量 % 的浓硫酸, 调节 pH 值为 1.5; 接着加入正丁醇 (相当于柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的 5 倍摩尔量), 并将温度升到至 120°C 后, 在回流下反应 7 小时, 并且在反应中通过分水器除去反应体系中的水。反应结束后, 向反应产物中加入 3 重量 % 的碳酸钠水溶液将有机相洗涤至中性, 然后分离出有机相, 并用水对有机相进行洗涤直至有机相的酸值为 0.15mgKOH/g 以下; 然后将有机相和活性炭 (相对于 1L 有机相, 使用 20g 活性炭) 加入到真空蒸馏系统中进行蒸馏脱醇, 并经过过滤得到柠檬酸三丁酯。其中, 该柠檬酸三丁酯的纯度为 99.4 重量 %, 收率为 95.36%。

[0050] 实施例 2

[0051] 将带有回流管、分水器、温度计和搅拌装置的 3 升四口烧瓶中, 加入 1L 柠檬酸钠母液 (以 $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ 计, 柠檬酸钠含量为 0.5g/mL), 搅拌下滴加浓度为 98 重量 % 的浓硫酸, 调节 pH 值为 1.4; 接着加入正丁醇 (相当于柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的 7 倍摩尔量), 并将温度升到至 100°C 后, 在回流下反应 4 小时, 并且在反应中通过分水器除去反应体系中的

水。反应结束后,向反应产物中加入 3 重量 % 的碳酸钠水溶液将有机相洗涤至中性,然后分离出有机相,并用水对有机相进行洗涤直至有机相的酸值为 0.15mgKOH/g 以下;然后将有机相和活性炭(相对于 1L 有机相,使用 5g 活性炭)加入到真空蒸馏系统中进行蒸馏脱醇,并经过过滤得到柠檬酸三丁酯。其中,该柠檬酸三丁酯的纯度为 99.5 重量 %,收率为 96.14%。

[0052] 实施例 3

[0053] 将带有回流管、分水器、温度计和搅拌装置的 3 升四口烧瓶中,加入 1L 柠檬酸钠母液(以 $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ 计,柠檬酸钠含量为 0.45g/mL),搅拌下滴加浓度为 98 重量 % 的浓硫酸,调节 pH 值为 1.6;接着加入正戊醇(相当于柠檬酸钠母液中柠檬酸钠的 6 倍摩尔量),并将温度升到至 110°C 后,在回流下反应 6 小时,并且在反应中通过分水器除去反应体系中的水。反应结束后,向反应产物中加入 3 重量 % 的碳酸钠水溶液将有机相洗涤至中性,然后分离出有机相,并用水对有机相进行洗涤直至有机相的酸值为 0.15mgKOH/g 以下;然后将有机相和活性炭(相对于 1L 有机相,使用 15g 活性炭)加入到真空蒸馏系统中进行蒸馏脱醇,并经过过滤得到柠檬酸三戊酯。其中,该柠檬酸三戊酯的纯度为 99.4 重量 %,收率为 95.35%。

[0054] 实施例 4

[0055] 按照实施例 1 中的方法进行,不同的是脱醇和脱色分开进行,即在真空蒸馏系统中进行蒸馏脱醇后,再加入活性炭进行脱色。得到柠檬酸三丁酯。其中,该柠檬酸三丁酯的纯度为 99.1 重量 %,收率为 95.14%。

[0056] 对比例 1

[0057] 按照实施例 1 同样的方法进行,不同的是:使用相同浓度的柠檬酸纯净溶液替换柠檬酸钠母液。同样地得到了柠檬酸三丁酯。其中,该柠檬酸三丁酯的纯度为 99.4 重量 %,收率为 94.33%。

[0058] 通过上述实施例 1-4 可知,采用本发明的柠檬酸钠母液的处理方法,不仅能够将柠檬酸钠母液中的柠檬酸钠高收率地进行回收,并且还能够高收率地得到经济价值高的柠檬酸酯制品。并且通过实施例 1 与实施例 4 可知,通过将脱醇和脱色同时进行能够进一步提高柠檬酸酯的纯度,并且降低柠檬酸酯的收率损失。此外,通过实施例和对比文件 1 的对比可知,虽然本发明中使用的含有众多杂质的柠檬酸母液,对比文件 1 使用的是纯净的柠檬酸溶液,但是,通过使用含有众多杂质的柠檬酸母液却能够意外地获得更好的收率,且两者纯度相当。

[0059] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0060] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0061] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。