



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117820109 A

(43) 申请公布日 2024.04.05

(21) 申请号 202211202609.8

(22) 申请日 2022.09.29

(71) 申请人 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

申请人 中石化(大连)石油化工研究院有限
公司

(72) 发明人 高大成 李澜鹏 王鹏翔

(51) Int. Cl.

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

C07C 55/21 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种二羧酸发酵液中蛋白的脱除方法

(57) 摘要

本发明提供一种二羧酸发酵液中蛋白的脱除方法,将经过灭活、过滤处理后的二羧酸盐滤液引入电渗析器中进行电渗析,二羧酸盐滤液引入淡室,并在电渗析过程中向淡室内流加碱液,维持淡室的pH为8~12,优选pH为9~10,在浓室中得到纯化的二羧酸盐。本发明发现,通过维持淡室中二羧酸盐水溶液的pH呈碱性,使二羧酸盐呈双盐状态,是提高电渗析处理效率的关键,此技术手段提高了电渗析器中的电流密度,加快了盐迁移的速率。将淡室的pH维持在碱性,增加了二羧酸盐的电离速率,有效降低了二羧酸单盐的浓度,避免单盐析出堵塞电渗析器,实现电渗析器处理二羧酸盐发酵液稳定长周期的运行。

1. 一种二羧酸发酵液中蛋白的脱除方法,其特征在于,将经过灭活、过滤处理后的二羧酸盐滤液引入电渗析器中进行电渗析,所述电渗析器由阴离子交换膜和阳离子交换膜交替排列构成,每对阴离子交换膜和阳离子交换膜构成一个膜对单元,每个膜对单元内阴离子交换膜和阳离子交换膜之间的空间为淡室,相邻的膜对单元间的空间为浓室,两侧为极室;二羧酸盐滤液引入淡室,并在电渗析过程中向淡室内流加碱液,维持淡室的pH为8~12,优选pH为9~10,在浓室中得到纯化的二羧酸盐。

2. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述碱液选自碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钾、碳酸钾和氢氧化钾的水溶液中的一种或多种,溶质质量浓度为10.0%~40.0%。

3. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述电渗析器中每个膜对单元的电压为0.6V~2V。

4. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述电渗析器的淡室中,二羧酸盐的浓度为40~150g/L,优选为50g/L~100g/L。

5. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述电渗析器的浓室中,保持二羧酸盐的浓度为10g/L~100g/L。

6. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,引入电渗析器淡室的二羧酸盐的pH为8~10。

7. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述电渗析进行的温度为20~35℃。

8. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述阴离子交换膜和阳离子交换膜为一价膜,膜孔径为1nm~30nm。

9. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述脱除方法包括以下内容:

I、将终止发酵的二羧酸发酵液加热灭活;

II、脱除菌体等固形物,获得二羧酸盐滤液;

III、将二羧酸盐滤液引入电渗析器的淡室中,维持淡室的pH为8~12,优选为9~10,在电场的作用下,二羧酸盐向浓室迁移,得到富含二羧酸盐的渗析溶液;

IV、向步骤III得到的二羧酸盐溶液中选择性的加入吸附剂,过滤脱除固形物;

V、将步骤IV得到的滤液酸化,得到二羧酸结晶液;

VI、分离二羧酸结晶液,并过滤和干燥得二羧酸产品。

10. 根据权利要求9所述的脱除方法,其特征在于,步骤II得到的二羧酸盐包括一价阳离子,具体为钠、钾或铵。

11. 根据权利要求9所述的脱除方法,其特征在于,还包括对浓室收集的二羧酸盐渗析溶液再进行电渗析处理的步骤。

12. 根据权利要求9所述的脱除方法,其特征在于,步骤IV中所述的吸附剂为活性炭和/或活性白土,加入量为有机酸干基重量的0.01wt%~5.0wt%,吸附时间为30min~60min。

一种二羧酸发酵液中蛋白的脱除方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二羧酸中蛋白的脱除方法,特别是从C10~C18正构烷烃发酵液获得的长链二羧酸产品过程中的蛋白脱除方法,属于二羧酸精制技术领域。

背景技术

[0002] 二羧酸发酵液中成分较为复杂,主要有80%-85%水,12%-18%二羧酸盐,0.5%-1%菌体和0.1%-0.5%的水溶性的蛋白、未利用的培养基及微生物的分泌物等。其中含有大量蛋白质,给二羧酸的提取与精制带来了极大的困难,严重影响产品的纯度和应用。

[0003] 目前,市场上对二羧酸产品中蛋白含量要求较为苛刻,总氮 $<30\mu\text{g/g}$ (在该产品类中,用总氮的指标来表征产品中蛋白的含量)。二羧酸最大的应用领域是用于生产尼龙工程塑料,尼龙聚合过程温度较高,约 $230\sim 280^{\circ}\text{C}$ 度。为达到特定的力学性能,尼龙需要达到很高的分子量,这就对二羧酸产品品质提出了很高的要求。与其它化工合成的聚合级二元酸不同的是,发酵获得的二羧酸中有残余蛋白,在聚合温度下蛋白会发生变性和降解,一方面会使催化剂的活性降低,另一方面会产生色变影响聚合物的外观和应用,最关键的是降解的蛋白会产生单官能团物质,起到阻聚剂的作用,导致聚合物的分子量低于预期,进而影响聚合物的力学性能。

[0004] 因此,总氮是聚合级二羧酸中的关键指标,是决定着二羧酸在聚合应用的决定性因素。

[0005] 目前二羧酸行业内获得聚合级产品采用的通用工艺包括:

1) 提取二羧酸粗酸过程

将发酵液加热灭活,进入微滤或超滤装置,脱除菌体等不溶于水的固形物,得到含有溶解了二羧酸盐的澄清滤液;加硫酸酸化至pH值 $2.0\sim 4.0$,得到二羧酸结晶水溶液,经过滤、洗涤和干燥获得粗二羧酸。

2) 溶剂纯化二羧酸过程

以提取粗二羧酸为原料,与溶剂混合加热溶解,加入活性炭吸附色素等杂质,趁热过滤,滤液降温结晶,经固液分离,获得粗二羧酸晶体,再进一步干燥获得产品。在此过程中所用的溶剂主要有:乙酸、醇类、酮类、酯类和芳烃类溶剂等。

[0007] 一般经过上述两个过程,二羧酸产品的总氮可以满足作为聚合原料。

[0008] 众所周知,在提取粗二羧酸粗酸过程中,发酵液通过微滤或超滤除去了蛋白等不溶性的固体,而水溶性蛋白等杂质依然溶解于滤液中,未被过滤脱除。滤液在进一步的加硫酸酸化过程中,可溶性蛋白在酸性条件下又沉淀或变性析出,而二羧酸盐也在酸化过程中结晶析出,使得析出的可溶性蛋白与粗二羧酸混合在一起,导致粗二羧酸总氮高于 $30\mu\text{g/g}$ 。因粗二羧酸滤饼中蛋白含量较高,使得此过程获得粗品色泽黄、粘度大、易结块,不仅使粗品粗二羧酸干燥脱水能耗更高,而且增加了后续溶剂精制粗二羧酸的负荷,使得精制流程长,产品收率降低,设备投资高,即增加了生产成本,又降低了生产效率。

[0009] 通常蛋白质的脱除方法主要有三种,一是采用物理或化学的方法,使蛋白变性析

出,再经过滤脱除蛋白;二是采用吸附的方法,如吸附树脂等;三是采用盐析的方法,通过向溶液中加入大量的无机盐,改变蛋白质在水中的溶解度,使蛋白质析出,再经过滤脱除蛋白。

[0010] 蛋白变性的物理方法包括:加热、加压、搅拌、振荡、紫外线照射、X射线、超声波等;化学方法包括:强酸、强碱、重金属盐、无机盐(硫酸钠、氯化钠和硫酸铵等)、三氯乙酸、有机溶剂等。

[0011] 但上述的脱除蛋白方法中,采用蛋白变性脱除蛋白只能脱除部分蛋白,其中紫外线照射、X射线、超声波等的变性方法,仅适用处理少量的实验室规模的变性脱除蛋白过程,而且相关设备造价昂贵,不适用于工业规模的粗二羧酸产品脱蛋白。

[0012] 化学变性采用强酸的方法,显然不适合粗二羧酸体系。在酸性条件下,沉淀析出的粗二羧酸包埋了大部分蛋白,脱蛋白效果较差。而其它化学变性方法,如重金属盐、三氯乙酸,造价较高,只适用于实验室规模的脱蛋白过程,且重金属盐与粗二羧酸发生沉淀反应,蛋白被沉淀的同时,粗二羧酸重金属盐也形成了沉淀,起不到脱蛋白的效果,而且导致粗二羧酸损失。

[0013] CN201310045908.X公开的由微生物法生产的粗二羧酸中脱除有机胺氮杂质的方法,包括了以下步骤:a、利用长链二元酸初品,用经过蒸馏后冷凝下来的丙酮或丁酮液体,在常温常压下溶解二元酸初品;b、将步骤a溶解初品后形成的溶液,用过滤精度0.1-50 μm 的滤材进行过滤,保留滤液,滤渣即为脱除物;c、将过滤后的滤液,在加热蒸发器中,用蒸馏的方法进行浓缩,被蒸馏出的丙酮或丁酮蒸汽冷凝后循环使用;d、在加热蒸发器中,被浓缩后的母液将有二元酸晶体析出,过滤收取固相物质,并经干净空气吹扫后,即得到长链二元酸精制品。虽然其专利过程获得的长链二元酸产品中氮含量低于12ppm,但是由于采用了丙酮或丁酮低沸点溶剂(丙酮56.1 $^{\circ}\text{C}$,丁酮79.6 $^{\circ}\text{C}$),对处理过程中装置的密封性能提出了更高的要求,尤其该专利实施过程中采用空气吹扫含有溶剂的结晶二元酸,此过程实施较为危险,易形成爆炸气体混合物,而且该混合物中的酮溶剂较难回收,必然会对环境造成污染。而且丙酮在酸的存在下不稳定,易生成异丙叉丙酮,影响了最终产品的纯度和应用。

[0014] 《河南工业大学学报(自然科学版)》2012年03期中“小麦粉水溶性阿拉伯木聚糖提取过程中蛋白质脱除方法的研究”一文中采用硅藻土吸附蛋白,其研究认为随硅藻土添加量的增大,提取液中的蛋白质脱除率逐渐增加。但最大脱除率不超过55%,硅藻土在吸附蛋白的同时也会对目标产品产生吸附作用,相应的目标产品损失率达到近20%。

[0015] 《食品工业科技》2012年07期中“树脂法同时脱除虫草粗多糖中色素与蛋白质”一文中评价了8种树脂对虫草粗多糖的脱蛋白效果,D113树脂具有理想的脱蛋白效果,脱蛋白率达82.2% \pm 1.7%。但该方法很难粗二羧酸中的蛋白质降低到ppm级别,不仅目标产品被吸附损失高达20% \pm 2.2%,且树脂还需要以50%乙醇盐酸溶液再生。

[0016] 从以上两篇文献中可以看出,采用吸附方法脱除二羧酸发酵液中的蛋白,无论是采用吸附树脂、硅藻土、活性炭或其它种类的吸附剂,在吸附蛋白的同时,二羧酸也会被吸附,导致二羧酸损失,且蛋白的吸附也不彻底。而且树脂再生或吸附剂失活后产生了大量的高盐废水和废固,给环保带来的很大的压力。

[0017] 采用盐析的方法,通过向溶液中加入某些浓的无机盐(如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 Na_2SO_4 等)溶液后,改变蛋白质在水中的溶解度,可以使蛋白质凝聚而从溶液中析出,这种作用就叫做盐

析。如向蛋白质溶液中加入盐使蛋白质析出,但蛋白质仍可以溶解在水中,而不影响原来蛋白质的性质。因此,盐析是一个可逆的过程。

[0018] 专利CN97121846.3公开的精制二羧酸的方法中,采用了无机盐盐析精制二羧酸的方法,包括以下步骤:将终止发酵液加碱分油、过滤除菌,然后酸化过滤制得粗酸,粗酸加碱和水制成盐溶液,然后加盐析剂(硫酸钠、氯化钠和硫酸铵,优选氯化钠)盐析并过滤二羧酸盐,加水溶解二羧酸盐,再过滤除杂质,最后滤液经酸化、结晶、过滤和干燥步骤得二羧酸产品。其专利实施过程中,经过滤除去了菌体蛋白等固形物,而可溶性的蛋白则留在了在滤液中,后续的加盐使二羧酸双盐析出,而可溶性蛋白在高浓度的无机盐作用下溶解度也会随之降低,与二羧酸盐共同沉淀出来,此过程中蛋白质只是沉淀,并未变性,在该专利加水溶解二元羧酸盐后,其中共沉淀析出的蛋白也会在水中溶解,因而此过程仍较难脱除其中的蛋白,使总氮含量不符合要求。

[0019] 专利CN201910128959.6公开的一种混合长链二元酸的脱色方法中,采用电渗析处理混合长链二元酸盐溶液。电渗析在处理常规的盐溶液是很正常的操作,但采用常规的方法用于处理二元酸盐发酵液很难实施。这是由于二元酸盐及其发酵物料体系的性质及特点,决定了不能采用常规的电渗析操作。但专利中并没有认识到或提出影响电渗析处理二元酸溶液的运行效率的本质问题及对应的解决方案,这对电渗析在二元酸领域的实际应用与运行是非常不利的。

发明内容

[0020] 针对以上不足,本发明提供了一种处理条件温和,不添加任何有机溶剂和其它化合物,操作过程简单、安全,能够长期运行,易于工业规模生产,低成本、高效的二羧酸中蛋白的脱除方法。

[0021] 为了实现以上技术目的,本发明的技术方案如下:

本发明提供一种二羧酸发酵液中蛋白的脱除方法,将经过灭活、过滤处理后的二羧酸盐滤液引入电渗析器中进行电渗析,所述电渗析器由阴离子交换膜和阳离子交换膜交替排列构成,每对阴离子交换膜和阳离子交换膜构成一个膜对单元,每个膜对单元内阴离子交换膜和阳离子交换膜之间的空间为淡室,相邻的膜对单元间的空间为浓室,两侧为极室;二羧酸盐滤液引入淡室,并在电渗析过程中向淡室内流加碱液,维持淡室的pH为8~12,优选pH为9~10,在浓室中得到纯化的二羧酸盐。

[0022] 本发明所指的二羧酸分子通式为 $C_nH_{2n-2}O_4$,其中n为10-18,是微生物利用C10~C18烷烃等原料,发酵而得到的代谢产物。所述二羧酸发酵液中为单一一种二羧酸或混合二羧酸。

[0023] 进一步的,所述碱液选自碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钾、碳酸钾和氢氧化钾的水溶液中的一种或多种,溶质质量浓度为10.0%~40.0%;优选为氢氧化钠水溶液。

[0024] 进一步的,所述电渗析器中每个膜对单元的电压为0.6V~2V。

[0025] 进一步的,所述电渗析器的淡室中,二羧酸盐的浓度为40~150g/L,优选为50g/L~100g/L。

[0026] 进一步的,所述电渗析器的浓室中,保持二羧酸盐的浓度为10g/L~100g/L,优选为20g/L~70g/L,及时将二羧酸盐移出电渗析器。

[0027] 进一步的,引入电渗析器淡室的二羧酸盐的pH为8~10。

[0028] 进一步的,所述电渗析进行的温度为20~35℃。

[0029] 进一步的,所述阴离子交换膜和阳离子交换膜的孔径为1nm~30nm,优选2nm~10nm。

[0030] 本领域技术人员应当理解的是,所述电渗析器为现有技术中的常规电渗析器,二羧酸盐滤液进入淡室,在电场的作用下,离子经由离子交换膜进入浓室,而大分子物质和电中性的物质则留在了淡室。通过本发明的电渗析条件控制,使蛋白、色素及其它不能透过离子交换膜的杂质与二羧酸盐得到了高效的分离,并且可以长期稳定运行。

[0031] 进一步的,作为更具体的实施方式,所述脱除方法包括以下内容:

I、将终止发酵的二羧酸发酵液加热灭活;

II、脱除菌体等固形物,获得二羧酸盐滤液;

III、将二羧酸盐滤液引入电渗析器的淡室中,维持淡室的pH为8~12,优选为9~10,在电场的作用下,二羧酸盐向浓室迁移,得到富含二羧酸盐的渗析溶液;

IV、向步骤III得到的二羧酸盐溶液中选择性的加入吸附剂,过滤脱除固形物;

V、将步骤IV得到的滤液酸化,得到二羧酸结晶液;

VI、分离二羧酸结晶液,并过滤和干燥得二羧酸产品。

[0032] 本发明方法中,步骤I加热灭活温度为75℃~100℃。

[0033] 本发明方法中,步骤II采用过滤脱除菌体等杂质,过滤采用微滤、超滤或离心等常规的单一装置或多种除菌组合的方法和设备。

[0034] 本发明方法,步骤II得到的二羧酸盐包括一价阳离子,具体为钠、钾或铵。

[0035] 本发明方法中,还包括对浓室收集的二羧酸盐渗析溶液再进行电渗析处理的步骤。经过再次电渗析,不仅可回收其中的大部分碱液,大幅减少后续酸化二羧酸盐的无机酸或有机酸的用量,而且回收的碱液可循环使用以调节电渗析器淡室的pH。

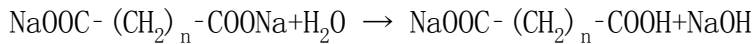
[0036] 本发明方法中,还包括将步骤III的淡室中得到的含有蛋白等的脱二羧酸盐溶液回收再利用的步骤,可用于再次发酵,以减轻废水处理压力。

[0037] 本发明方法中,步骤IV中所述的吸附剂为活性炭和/或活性白土,优选为活性炭,加入量为有机酸干基重量的0.01wt%~5.0wt%,优选为0.5wt%~2.0wt%,吸附时间为30min~60min。

[0038] 本发明方法中,步骤V所述的酸化采用常规方法进行。所述酸化的pH值为2.0~4.0。酸化所用的酸可以为任意浓度的 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 和 H_3PO_4 等无机酸或醋酸等有机酸。

[0039] 电渗析在处理常规的盐溶液是很正常的操作,发明人在研究过程中发现,随着时间的推移,电渗析处理发酵二羧酸盐溶液效率下降,膜孔出现堵塞,此工艺很难长周期大规模运行。发明人针对以上技术问题,优化电渗析处理条件,发现了影响电渗析处理效率和处理周期的关键因素:二羧酸盐水溶液在进行电渗析处理时,淡室pH逐渐降低,同时电流密度也随之降低,迁移到浓室的二羧酸盐速度也随之降低,发明人通过研究和分析认为,正是由于以上变化,导致淡室中二羧酸盐无法及时形成电离状态并进行有效分离。发明人通过实验研究,发现维持淡室pH8~12,优选9~10时,可使淡室中二羧酸盐呈现双盐状态,即淡室溶液中二羧酸阴离子数总量越高,离子强度越高,离子透过离子交换膜到浓室(二羧酸盐透过离子交换膜后的存储室)的速率越快,电渗析器电流表的电流数值越大,处理二羧酸盐的效

率越高,反之越慢。由此可见,电渗析器处理效率与淡室中的pH高度相关。其本质原因是溶解在水中的二羧酸盐存在动态解离平衡,以钠盐为例,二羧酸钠盐在水中电离平衡方程式如下:



从解离平衡式可以看出,水溶液中的二羧酸双盐水解成二羧酸单盐和氢氧化钠,存在动态电离平衡。由于二羧酸盐是弱电解质,而氢氧化钠是强电解质,在电渗析运行时,强碱迁移到浓室的速度更快,则淡室中的二羧酸单盐浓度越来越高,pH也快速降低,离子强度和电流密度也快速降低,对电渗析处理效率的影响显著。本发明通过向淡室中补充碱液,维持淡室溶液pH,则平衡向二羧酸双盐方向转化,则淡室中电荷总数显著增加,电渗析器的电流也同步增加,羧酸盐从淡室迁移到浓室的速率显著加快。

[0040] 另发明人研究中发现,采用常规电渗析处理时,不止电渗析的处理效率降低,淡室中还会析出结晶,堵塞膜孔,影响长周期运转。发明人研究分析认为,由于二羧酸单盐在水中溶解度低,随着反应进行,淡室pH持续降低,二羧酸盐电离减缓,导致淡室中二羧酸单盐的浓度升高,则有单盐沉淀析出,堵塞了离子膜的离子迁移孔道,导致电渗析效率降低,更严重的将导致失效。所以为了提高电渗析效率,避免单盐析出堵塞电渗析器,通过向淡室中加入碱保持pH恒定,以维持淡室中的羧酸盐呈双盐状态是非常必要的,否则电渗析器处理二羧酸发酵液无法实现工业规模的稳定运行。

[0041] 发明人根据研究发现,针对二羧酸的精制提出了电渗析器高效稳定运行的新方案,与现有技术相比,本发明具有如下优势:

(1)通过研究发现,维持淡室中二羧酸盐水溶液的pH呈碱性,使二羧酸盐呈双盐状态,是提高电渗析处理效率的关键,此技术手段提高了电渗析器中的电流密度,加快了盐迁移的速率。

[0042] (2)通过研究发现,将淡室的pH维持在碱性,增加了二羧酸盐的电离速率,有效降低了二羧酸单盐的浓度,避免单盐析出堵塞电渗析器,实现电渗析器处理二羧酸盐发酵液稳定长周期的运行。

[0043] (3)综合优化了电渗析处理过程的最佳工艺条件,包括淡室pH调控、膜对单元电压、浓盐室二羧酸盐浓度、操作温度和离子交换膜孔径,以保证装置处理效率,实现装置长周期运行。

[0044] 本发明的方法能够从水相中精制并获得符合低氮要求的二羧酸产品。发酵液中的色素、蛋白、和糖类等杂质,被电渗析截留,而二羧酸盐选择性透过电渗析,从而被提纯,再进一步通过酸化等步骤的处理,使产品中总氮含量达到了聚合级要求。

[0045] 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

[0046] 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。

[0047] 本发明方法中,二羧酸发酵液中含有液蜡、菌体、未利用的培养基、代谢产物以及微生物分泌物等,尤其是其中含有大量蛋白质、色素等杂质。二羧酸盐滤液可以采用本领域通常的方法获得,如可以采用下列至少一种方案:

将终止发酵液加热85℃~100℃,调节pH值8~10,静置约2h,然后分去上层残留的液蜡,下层含菌体的二羧酸盐溶液降温至30℃~90℃,经过微滤或超滤设备,过滤除去菌体等杂质得到二羧酸盐液。

[0048] 或,将发酵液加热到75℃~90℃,进入微滤或超滤装置,脱除菌体和液蜡等,得到二羧酸盐滤液。

[0049] 实施例1

I、取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到的 $C_{12}H_{22}O_4$ 发酵液,加热至95℃灭活;

II、调节pH为10,静置约2h,分去上层液蜡,下层含菌体的 $C_{12}H_{22}O_4$ 盐溶液经过膜过滤得到十二碳二羧酸盐滤液。

[0050] III、电渗析器具有5个膜对单元,每个膜对单元分别包括一个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜,膜片尺寸为100mm×300mm,膜孔径为5nm,向各淡室中加入上述十二碳二羧酸盐滤液,保持淡室中二羧酸盐的浓度为80~90g/L,在26℃、总电压5.0v条件下进行电渗析处理,同时向淡室中加入氢氧化钠溶液维持料液室的pH值为9.6,收集浓液室中含十二碳二羧酸盐70g/L的渗析液。

[0051] IV、向渗析液中加入活性炭,脱色30min后过滤。

[0052] V、用 H_2SO_4 将十二碳二羧酸渗析液的pH值调至3.0,加热至80℃,得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 结晶水溶液;

VI、过滤得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥得到十二碳二羧酸产品。

[0053] 产品质量见表1。

[0054] 实施例2

I、取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到的 $C_{13}H_{24}O_4$ 发酵液,加热至80℃灭活;

II、调节pH为9,经陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体及残余的液蜡得到滤液;

III、电渗析器具有5个膜对单元,每个膜对单元分别包括一个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜,膜片尺寸为100mm×300mm,膜孔径为5nm,向各淡室中加入上述十三碳二羧酸盐滤液,保持淡室中二羧酸盐的浓度为70~80g/L,在29℃、总电压6.0v条件下进行电渗析处理,同时向淡室中加入氢氧化钠溶液维持料液室的pH值为9.2,收集浓液室中含十三碳二羧酸盐60g/L的渗析液。

[0055] IV、向渗析液中加入活性炭,脱色30min后过滤;

V、用 H_2SO_4 将十三碳二羧酸盐渗析液的pH值调至3.5,加热至80℃,得到 $C_{13}H_{24}O_4$ 结晶水溶液;

VI、过滤得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥得到十三碳二羧酸产品。

[0056] 产品质量见表1。

[0057] 实施例3

I、取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到的 $C_{14}H_{24}O_4$ 发酵液,加热至70℃灭活;

II、调节pH8.5,经陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体及残余的液蜡得到滤液;

III、电渗析器具有5个膜对单元,每个膜对单元分别包括一个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜,膜片尺寸为100mm×300mm,膜孔径为5nm,向各淡室中加入上述十四碳二羧酸盐滤液,保持淡室中二羧酸盐的浓度为60~70g/L,在30℃、总电压5.5v条件下进行电渗析处理,同时向淡室中加入氢氧化钠溶液维持料液室的pH值为9.1,收集浓液室中含十四碳

二羧酸盐50g/L的渗析液。

[0058] IV、向渗析液中加入活性炭,脱色30min后过滤。

[0059] V、用 H_2SO_4 将十四碳二羧酸盐渗析液的pH值调至3.0,加热至80℃,得到 $C_{14}H_{22}O_4$ 结晶水溶液;

VI、过滤得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥得到十四碳二羧酸产品。

[0060] 产品质量见表1。

[0061] 实施例4

I、取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到混合长链二羧酸发酵液,并调节pH8,加热至70℃;

II、经陶瓷微滤膜过滤,脱除菌体及残余的液蜡得到滤液;

III、电渗析器具有5个膜对单元,每个膜对单元分别包括一个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜,膜片尺寸为100mm×300mm,膜孔径为10nm,向各淡室中加入上述混合长链二元酸盐滤液,保持淡室中二羧酸盐的浓度为70~80g/L,在27℃、总电压5.0v条件下进行电渗析处理,同时向淡室中加入氢氧化钠溶液维持料液室的pH值为9.3,收集浓液室中含混合长链二羧酸盐60g/L的渗析液。

[0062] IV、向渗析液中加入活性炭,脱色30min后过滤;

V、用50% H_2SO_4 将混合长链二羧酸盐渗析液的pH值调至3.0,加热至60℃,得到 $C_{14}H_{22}O_4$ 结晶水溶液;

VI、过滤得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥得到混合长链二羧酸产品。

[0063] 比较例1

取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 发酵液,浓度为160g/L的发酵液,经过微滤膜过滤得到十二碳二羧酸盐滤液。用 H_2SO_4 将十二碳二元酸盐滤液的pH值调至3.0,加热至95℃,得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 结晶水溶液。将95℃的 $C_{12}H_{22}O_4$ 结晶水溶液缓慢降温至30℃过滤,得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥后得到十二碳二元酸产品。质量见表1。

[0064] 比较例2

I、取2000mL由热带假丝酵母菌发酵得到的 $C_{12}H_{22}O_4$ 发酵液,加热至95℃灭活;

II、调节pH为10,静置约2h,分去上层液蜡,下层含菌体的 $C_{12}H_{22}O_4$ 盐溶液经过膜过滤得到十二碳二羧酸盐滤液。

[0065] III、电渗析器具有5个膜对单元,每个膜对单元分别包括一个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜,膜片尺寸为100mm×300mm,膜孔径为5nm,向各淡室中加入上述十二碳二羧酸盐滤液,保持淡室中二羧酸盐的浓度为80~90g/L,在26℃、总电压5.0v条件下进行电渗析处理,与实施例1运行相同时间内,发现电渗析速率下降明显,并且浓液室仅收集到30g/L含十二碳二羧酸盐的渗析液。同时,发现淡室内出现明显浑浊,且发现膜表面有十二碳二元酸单盐析出物附着,导致装置无法运行。

[0066] IV、向渗析液中加入活性炭,脱色30min后过滤。

[0067] V、用 H_2SO_4 将十二碳二羧酸渗析液的pH值调至3.0,加热至80℃,得到 $C_{12}H_{22}O_4$ 结晶水溶液;

VI、过滤得到湿滤饼,经洗涤、过滤和干燥得到十二碳二羧酸产品。

[0068] 表1.

项目	总氮, $\mu\text{g/g}$	色度 (铂钴比色)	总酸含量, wt%
实施例 1	14.6	8	99.78
实施例 2	10.7	9	99.65
实施例 3	15.1	6	99.71
实施例 4	16.5	7	99.54
比较例 1	312	454	99.33
比较例 2	14.0	6	99.80