



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110372521 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201910692260.2

(22)申请日 2019.07.30

(71)申请人 南京工业大学

地址 210000 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72)发明人 应汉杰 杨朋朋 沈涛 林晨光
温庆仕 吴菁岚 陈勇 朱晨杰
王骏之 欧阳平凯

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 肖明芳

(51)Int.Cl.

C07C 209/86(2006.01)

C07C 209/84(2006.01)

C07C 211/09(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特点在于使用高温蒸汽与含有戊二胺的水相直接接触,汽液平衡后,汽水相回收,获得含有戊二胺的水蒸汽或冷凝后获得含有戊二胺的水溶液,而后进一步纯化获得戊二胺纯品或者戊二胺二羧酸盐。本发明的有益之处在于:可一步法实现戊二胺与盐、色素、蛋白的有效分离,所得戊二胺水溶液的色谱纯度可达99.5%,有利于后续精馏过程制备戊二胺纯品的可操作性和连续性,或者对于成盐结晶制备尼龙5X单体盐而言,可以减轻结晶的压力,并获得高纯度的晶体。本发明也可以从生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的废液中回收戊二胺,提取工艺简单,提取收率可达98%。

1. 一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 使用高温蒸汽与含有戊二胺的水相进行接触,通过高温蒸汽将水相中的戊二胺提取出来,获得含有戊二胺的蒸汽;

(2) 将步骤(1)所获得的含有戊二胺蒸汽经精馏塔减压精馏获得戊二胺纯品或将步骤(1)所获得的含有戊二胺的蒸汽先冷凝获得含有戊二胺的水溶液再通过精馏塔减压精馏获得戊二胺的纯品。

2. 根据权利要求1所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述含有戊二胺的水相来源于生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相或水相固液混合物,或传统方法提取戊二胺过程中残余的含有戊二胺的水相。

3. 根据权利要求2所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,所述生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相为含有戊二胺的发酵液、转化液、分离液;所述生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相固液混合物为含有戊二胺的洗涤废液;所述传统方法提取戊二胺过程中残余的含有戊二胺的水相为精馏釜底液;

其中,所述含有戊二胺的洗涤废液为对戊二胺回收过程中所产生的湿固体沉淀的洗涤液;

其中,所述的湿固体沉淀为水、戊二胺和固体物质的组合;其中,所述的固体物质为硫酸钙、碳酸钙、磷酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁、硫酸钡、菌体细胞、不溶性蛋白、细胞发酵过程所使用培养基中的不溶性物质和回收过程中所加入的水不溶性化学品中的任意一种或多种组合物;其中,所述回收过程中所加入的水不溶性化学品为活性炭、吸附树脂中的任意一种或多种组合。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,所述含有戊二胺的水相,其中戊二胺的浓度为50~840g/L,pH为10.0~14.0。

5. 根据权利要求1所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述高温蒸汽为100~220℃的水蒸气、100~220℃的空气、100~220℃的氮气中的任意一种,

其中,所述的空气为经过石灰水过滤后不含二氧化碳的空气。

6. 根据权利要求1所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,控制步骤(1)反应体系的温度为100~220℃。

7. 根据权利要求1所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的接触为直接接触;

其中,所述的直接接触为将高温蒸汽直接通入含有戊二胺的水相的反应容器中。

8. 根据权利要求7所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,所述通入的方式为从反应容器底部通入。

9. 根据权利要求1所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述通过蒸汽将水相中的戊二胺提取出来的过程为间歇式或连续式;其中,间歇式过程为反应釜反应,连续式过程为汽提塔提取。

10. 根据权利要求9所述的从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特征在

于,所述反应釜反应的过程为向反应釜中引入搅拌、超声波、挡板中的任意一种。

一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法

技术领域

[0001] 本技术涉及化工产品回收领域,具体涉及一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法。

背景技术

[0002] 当前,全世界的聚酰胺市场主要品种为聚酰胺6和聚酰胺66,都是以石油为原料采用化学法生产,原料可持续性和环境友好性差。合成聚酰胺66的原料单体己二胺长期被国外少数几个公司垄断,中国完全依赖进口,时至今日还没有明显的突破,极大限制了我国聚酰胺行业的发展。1,5-戊二胺可以以生物质为原料通过生物法绿色生产,戊二胺与己二酸聚合可获得尼龙56,因其良好的性能而被认为是最有可能取代或补充尼龙66的新产品,故戊二胺作为尼龙56的单体之一,其生产和制备具有重要意义。

[0003] 近年来,关于戊二胺生物法制备的报道很多,常使用的方法为微生物发酵法。以玉米等农作物为主要来源发酵生产赖氨酸,经脱羧酶的转化使赖氨酸脱羧产生1,5-戊二胺,然后经过后回收提取获得。

[0004] 现有技术的提取方法为,将发酵液转化液的pH值调节到12~14,并经过树脂进行脱盐脱色处理,然后进行蒸馏,获得戊二胺的提取液。但目前的戊二胺的回收提取方法,盐和色素的去除主要是通过色谱法进行(例如专利CN108276292A、CN106861236A),实验证明该方法很难对盐和色素彻底去除,残余的盐和色素会影响后续蒸馏的连续性,盐容易在塔板上结垢,传热受阻,造成塔板的回收效率急剧降低,同时洗脱液与二羧酸成盐结晶,其产品中无机盐残留较高,很难获得高品质的尼龙盐单体。

[0005] 另外一种去除盐和色素的方法主要是萃取法,专利CN106984061A丁醇萃取的方式,主要问题在于丁醇的使用会增加回收的成本,而且水与丁醇有一定的互溶性,丁醇萃取过的萃取液中含有水,又会有一部分盐溶解于萃取液中,难以有效去除料液中的盐。

[0006] 专利CN107043333A和CN107043331A也公开了一种提取戊二胺的方法,是用刮膜式的蒸发器或耙式干燥将体系中的戊二胺蒸发出来,然而这种方式存在的问题是提取纯度低,色素和无机盐难以很好去除。另一方面,由于体系中色素和杂蛋白的存在,蒸发后期很容易结焦并产生新的色素,引起戊二胺分解。因此,针对现有技术的弱点,急需提供一种从含有戊二胺的水溶液中或含有戊二胺的水相固液混合物中高效提取戊二胺的方法,可以有效去除原料液中的盐和色素等小分子杂质提高戊二胺的收率。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其特点在于使用高温蒸汽与含有戊二胺的水相直接接触,进行汽液平衡后,汽水相回收,获得含有戊二胺的水溶液或含有戊二胺的蒸汽,而后进行后续纯化获得戊二胺纯品或者戊二胺二羧酸盐。相比于现有的提取方法,避免了使用有机溶剂,可以一步有效的去除体系中的色素和盐类等杂质,且提取收率高。

[0008] 为达到上述目的,本发明使用的技术方案如下:

[0009] 一种从含有戊二胺的水相中汽提回收戊二胺的方法,其包括如下步骤:

[0010] (1) 使用高温蒸汽与含有戊二胺的水相进行接触,通过高温蒸汽将水相中的戊二胺提取出来,获得含有戊二胺的蒸汽,此过程可以一步实现戊二胺与体系中盐和色素的高效分离,所得戊二胺水溶液的色谱纯度可达99.5%,而且提取收率可达98%;

[0011] (2) 将步骤(1)所获得的含有戊二胺蒸汽经精馏塔减压精馏获得戊二胺纯品或将步骤(1)所获得的含有戊二胺蒸汽先冷凝获得含有戊二胺的水溶液再精馏塔减压精馏获得戊二胺的纯品。

[0012] 步骤(1)中,所述含有戊二胺的水相来源于生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相或水相固液混合物或传统方法提取戊二胺过程中残余的含有戊二胺的水相。

[0013] 其中,所述生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相为含有戊二胺的发酵液、转化液、分离液;

[0014] 其中,所述的生物制备戊二胺过程中产生的含有戊二胺的水相固液混合物为含有戊二胺的洗涤废液;

[0015] 其中,所述的含有戊二胺的洗涤废液为对戊二胺回收过程中所产生的湿固体沉淀的洗涤液;

[0016] 其中,所述的湿固体沉淀为水、戊二胺和固体物质的组合;

[0017] 其中,所述的固体物质为硫酸钙、碳酸钙、磷酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁、硫酸钡、菌体细胞、不溶性蛋白、细胞发酵过程所使用的培养基中的不溶性物质和回收过程中所加入的水不溶性化学品中的任意一种或多种组合物;

[0018] 其中,所述的回收过程中所加入的水不溶性化学品为活性炭、吸附树脂中的任意一种或多种组合。

[0019] 其中,生物法制备戊二胺过程中所产生的含有戊二胺的水相或水相固液混合物的具体过程如下:

[0020] (A) 以赖氨酸盐(硫酸盐、盐酸盐、磷酸盐、碳酸盐)发酵液为原料,经过赖氨酸脱羧酶催化脱羧后获得戊二胺转化液,使用碱性化合物(钙碱、镁碱、钠碱,或者其各自氧化物)调节pH至10.0~14.0,使戊二胺在溶液中尽可能多的呈分子态,获得含有戊二胺的转化液。其中戊二胺的浓度与原始料液中赖氨酸的浓度有直接关系。现有技术中,赖氨酸的发酵水平基本在160~240g/L,在酶作用下转化完之后的转化液中戊二胺的质量浓度为110~170g/L。

[0021] (B) 对A中所述获得戊二胺料液的过程中,如果使用钙碱或镁碱调pH后,会产生大量的不溶性钙盐或镁盐沉淀,可以进行固液分离,获得含有戊二胺的水相和湿固体沉淀。需要指出的是,湿固体沉淀中依然含有很多戊二胺,约占体系总戊二胺含量的20%左右。可以使用水或稀碱水洗涤湿固体沉淀,将湿固体沉淀中的戊二胺洗涤出来,而后与固液分离后的水相混合获得含有戊二胺的转化液。

[0022] (C) 需要指出的是,针对B所述的固液分离工段,是非必要的。如果不进行固液分离,那么体系就是含有戊二胺的水相固液混合物。

[0023] 上述(A)、(B)和(C)中所得到的含有戊二胺的水相以及含有戊二胺的水相固液混

合物,除了含有戊二胺和水之外,也含有发酵液中原有的色素、杂蛋白、无机盐、菌体、有机小分子中的一种或多种,这些成分作为杂质而存在,如何实现体系中戊二胺和这些杂质之间的有效分离,是获得高质量戊二胺的关键。

[0024] 针对(C)中的这种水相固液混合物,通过本发明所提供的汽提方式,也可以很好地实现戊二胺和色素、无机盐等一系列杂质的分离,而不受固体存在的影响。这也是本方法相对于其他提取方法的一大优势。

[0025] 其中,所述的传统方法提取戊二胺过程中残余的含有戊二胺的水相为精馏釜底液。

[0026] 其中,专利CN104974046A公开精馏釜底液中戊二胺的浓度为840g/L,其含有大量色素,透光率T430nm小于20%。其中,T430nm是一个表示料液色素含量的一个量化指标,代表在430nm下以纯水为参照的料液的透光率。T430nm越接近于100%,说明料液中含有色素越少。

[0027] 步骤(1)中,所述含有戊二胺的水相,其中戊二胺的浓度为50~840g/L,优选为80~300g/L,更优选为100~200g/L;pH为10.0~14.0,优选为11.5~13.5,更优选为11.8~13.0。

[0028] 其中,如果含有戊二胺的水相的pH偏低,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙等调节pH至合适范围。较高的pH有利于增加体系中分子态戊二胺的比例,有利于戊二胺的提取,但pH大于11.8之后,分子态的戊二胺所占比例变化不明显。

[0029] 步骤(1)中,所述高温蒸汽为100~220℃的水蒸气、100~220℃的空气、100~220℃的氮气中的任意一种,其中,所述的空气为经过石灰水处理过的不含二氧化碳的热空气,其中,蒸汽的温度优选为170~190℃,更优选为175~185℃。

[0030] 其中,本发明的方法对高温蒸汽的通入量没有特定的要求,单位体积料液中的通入量较大时,有利于提高戊二胺的收率,但过大的蒸汽通入量,会降低分离后水溶液中戊二胺的浓度。

[0031] 使用空气时,首先通过氢氧化钙的水溶液,去除二氧化碳,然后进入热场进行加热,令气体温度升高,而后直接进入装有戊二胺的料液,令高温蒸汽与戊二胺料液充分接触,使得戊二胺在气相中实现分配,而后获得含有戊二胺的气相,并将其冷凝获得戊二胺,从而达到分离戊二胺的目的。

[0032] 用氮气作为气源进行提取时,可以在冷凝端收集并回收氮气,经过再压缩后,可以实现氮气的循环利用。相比于水蒸汽提取而言,使用高温氮气或高温空气进行提取戊二胺的过程,未引入外源水蒸汽,有利于获得高浓度的戊二胺。

[0033] 步骤(1)中,控制反应体系的温度为100~220℃,其中,体系温度优选为170~190℃,更优选为175~185℃,过高的温度有利于戊二胺的提取,但容易使戊二胺分解产生杂质,反而降低提取液中戊二胺的纯度。

[0034] 步骤(1)中,所述的接触为直接接触或间壁式间接接触,优选直接接触。

[0035] 其中,所述直接接触为将水蒸汽直接通入含有戊二胺的水相的反应容器中;其中,通入方式为从反应容器顶部通入和从反应釜底部通入中的任意一种,优选从反应容器底部通入。具体的,将高温蒸汽直接通入装有戊二胺转化液的容器中,从液面的底部通入,从液面冒出,在这个过程中,使高温蒸汽与含有戊二胺的水相充分接触,使得戊二胺在水相

和气相中发生重新分配,在高温蒸汽离开体系时,可以携带戊二胺以气相的形式挥发出来。较高的体系温度,有利于戊二胺在气相中的分配,可以获得较高浓度的提取液。

[0036] 步骤(1)中,所述通过蒸汽将水相中的戊二胺提取出来的过程为间歇式或连续式;其中,间歇式过程为反应釜反应,连续式过程为汽提塔提取。

[0037] 其中,所述的反应釜反应为引入搅拌、超声波、挡板中的任意一种或多种来增强传质和传热,强化提取效果;汽提塔可增加高温蒸汽与含有戊二胺料液的接触时间,实现充分的汽液平衡分配。

[0038] 步骤(2)中,所述的精馏塔为减压精馏塔或超重力精馏塔,

[0039] 其中,超重力精馏塔引入了超重力场,可强化传质,增强精馏效率。

[0040] 步骤(2)中,控制精馏塔体压力为0.01~0.5bar,塔体温度为90~150℃,塔顶回流比0.5~2.0。其中,精馏塔压力优选0.1~0.2bar,塔体温度优选为125~140℃,塔顶回流比优选为1.0~1.5。

[0041] 其中,将步骤(1)所得的含有戊二胺蒸汽或步骤(2)所得的含有戊二胺的水溶液通入含有二元羧酸的水相体系,制备戊二胺二羧酸盐。

[0042] 其中,所述的二元羧酸为己二酸、辛二酸、癸二酸、对苯二甲酸、乙二酸、壬二酸中的任意一种或多种,其中,所述的戊二胺二羧酸盐为尼龙5X单体盐。

[0043] 其中,当步骤(1)所获得的含有戊二胺蒸汽中戊二胺的浓度较低时,将含有戊二胺蒸汽先冷凝获得含有戊二胺的水溶液、浓缩后再经过精馏塔减压精馏获得戊二胺的纯品;或将含有戊二胺的蒸汽通入含有二元羧酸的水相体系(乙二酸、丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二碳二元酸、对苯二甲酸),而后脱色、结晶获得尼龙52单体盐、尼龙54单体盐、尼龙56单体盐、尼龙58单体盐、尼龙510单体盐、尼龙512单体盐、尼龙5T单体盐。

[0044] 其中,结晶制备得盐的方法是现有技术,具体可参见专利CN107353198A、CN108586265A、CN109265354A、CN109265354A、CN109265353A、CN109180494A。

[0045] 需要指出的是,若以戊二胺的丁醇萃取液作为汽提的原料时(专利CN106984061A公开了一种1,5-戊二胺连续逆流萃取工艺及设备,其所得到的含有戊二胺的丁醇萃取液,主要组成为戊二胺、丁醇、无机盐、水),通过本发明所公开的方法也可以很好的去除无机盐或色素等杂质,达到分离戊二胺的目的,然而所获得提取液中含有除了水和戊二胺外,还含有少量丁醇,这需要后续通过进一步的精馏将丁醇除去。

[0046] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下的优势:

[0047] (1) 相比于色谱法提取回收戊二胺(如专利CN106861236A所述)和专利CN107043331A和CN107043333A所述的耙式干燥蒸馏法或真空刮板式干燥蒸馏的提取方式而言,本方法经过一步即可获得高纯度的戊二胺蒸气,色素和无机盐的去除率高,戊二胺水溶液的色谱纯度可达99.5%,浓缩至120g/L后,其透光率T430nm可达100%,总无机盐含量以灰分计可低于50ppm。而传统的色谱法需要经过树脂的吸附、洗杂、洗脱、再生等过程,且回收获得的戊二胺水溶液的无机盐的去除效果不理想,容易在后续与二元酸发生成盐结晶的过程中作为杂质进入到产品的晶格之中。耙式干燥蒸馏法或真空刮板式干燥蒸馏所获得的戊二胺纯度低,颜色深,提取过程容易结焦。

[0048] (2) 相比于专利CN106984061A丁醇萃取的工艺而言,本发明的提取方法不涉及有机溶剂,更加环保经济。

具体实施方式

[0049] 根据下述实施例,可以更好地理解本发明。然而,本领域的技术人员容易理解,实施例所描述的内容仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

[0050] 实施例中戊二胺浓度的检测方法为液相色谱法,具体参考专利CN106861236A所述;戊二胺纯度的检测方法是采用气相色谱-质谱联用仪进行戊二胺样品纯度的检测;色素含量的表征方法:使用料液在430nm波长下的透光T430nm来表示;总无机盐含量的表征方法:通过灰分来衡量。

[0051] 实施例1:

[0052] 取赖氨酸硫酸盐发酵液150L,参考专利CN109402189A所公开的催化脱羧技术进行催化转化,获得戊二胺盐的转化液,加入NaOH或KOH进行调碱,调节pH至12.0,此时料液的组成为:戊二胺含量120.0g/L,料液的T430nm透光为20%,无机盐总含量以灰分来表示为17%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体细胞。

[0053] 取此料液10L移入20L的具有机械搅拌装置的不锈钢耐压釜中,通入180℃水蒸汽进行提取,水蒸汽的流量为20L/h,蒸汽的管道深入到釜体底部,釜顶部蒸汽出口部位连接玻璃冷凝管,收集戊二胺冷凝液,即可得到戊二胺水溶液。整个体系的温度维持在175~185℃,蒸汽压力0.8~1.0Mpa,转速为150r/min,整个不锈钢耐压釜通过夹套油浴控温。调节出汽阀门和进汽阀门的流量,使得体系的温度维持到相应范围,且保证进汽和出汽流量相匹配。将获得的含有戊二胺的水蒸气冷凝,得到含有戊二胺的水溶液。实验结果显示:当进汽量达到10倍料液体积时,获得约100L含有戊二胺的水溶液,检测得戊二胺的浓度为8.5g/L,此时收率为70.8%,当进汽量达到20倍料液体积时,获得约200L含有戊二胺的水溶液,检测得戊二胺的浓度为5.8g/L,此时收率为96.6%,当进汽量达到30倍料液体积时,获得约300L含有戊二胺的水溶液,检测得戊二胺的浓度为3.93g/L,此时收率为98.25%。将所获得的30L戊二胺冷凝液进行浓缩至120g/L左右,测试T430nm为100%,气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度99.5%,无机盐总含量以灰分来表示为38ppm。

[0054] 实施例2:

[0055] 取实施例1中调碱后的戊二胺料液1.0L,移入2L的具有机械搅拌装置的不锈钢耐压釜中,从液面底部通入经石灰水过滤并预热至180℃的空气,流量为15L/h,通过电加热套使得体系的温度维持在175~185℃,在耐压釜顶部出口使用冷凝器进行充分冷凝,冷媒的温度-10℃。提取过程进行4h,收集冷凝液952mL,测试结果显示戊二胺的质量浓度为122.2g/L,戊二胺提取收率为96.9%,T430nm为96.2%,气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度97.3%,无机盐总含量以灰分来表示为160ppm。

[0056] 实施例3:

[0057] 分别取三份实施例1中的调碱后的戊二胺料液各1.0L,分别移入2L的不锈钢耐压釜中,从液面底部分别通入事先预热至215~220℃、145~150℃、100~105℃的纯度为99.9%的氮气,流量为15L/h,通过加热或保温使得体系的温度维持在220℃、150℃、100℃,在釜顶部出口使用换热器进行充分冷凝,冷媒的温度-10℃。经过冷凝器后,氮气被回收出来,这些氮气被收集、压缩之后循环使用。提取过程进行100min,分别收集冷凝液960mL、450mL、25mL,测试结果显示戊二胺的质量浓度分别为123.1g/L,60.2g/L、32.5g/L,戊二胺

提取收率分别为98.5%、22.6%、0.68%，T430nm为87.2%、93.5%、97.8%，气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度94.4%、96.5%、98.1%，无机盐总含量以灰分来表示分别为84ppm、62ppm、45ppm。

[0058] 实施例4:

[0059] 与实施例1类似,不同之处在于使用水蒸汽进行汽提时,体系的温度通过微波加热分别维持在210~220℃、130~140℃、100~105℃,调节出汽阀门和进汽阀门的流量,保证进汽和出汽流量相匹配。实验结果显示:当进汽量达到30倍料液体积时获得300L戊二胺冷凝液,检测得戊二胺的浓度分别为3.9g/L、3.6g/L、2.8g/L,对应收率分别为97.5%、90%、70%。将所获得的戊二胺冷凝液分别进行浓缩至120g/L左右,测试T430nm分别为93.5%、98%、99%,气相色谱质谱检测戊二胺的色谱纯度分别为95.5%、97.6%、99.2%,无机盐总含量以灰分来表示分别为65ppm、51ppm和46ppm。

[0060] 实施例5:

[0061] 与实施例1类似,不同之处在于使用KOH或NaOH调碱时将料液pH分别调至10.0、11.5、13.0、13.5、14.0,而后使用水蒸汽进行戊二胺提取,提取条件与实施例1保持一致。实验结果显示:当进汽量达到30倍料液体积时,获得约300L戊二胺冷凝液,测试T430nm分别为98.5%、98%、98.5%、99%、99.5%,检测得戊二胺的质量浓度分别为0.8g/L、2.5g/L、3.91g/L、3.94g/L、3.92g/L,对应戊二胺的提取收率分别为20%、62.5%、97.8%、98.5%、98.0%,对应戊二胺的纯度分别为98.0%、97.5%、98.5%、98.9%、99.3%,灰分分别为66ppm、45ppm、38ppm、44ppm、51ppm。

[0062] 实施例6:水蒸汽汽提含有戊二胺的固液混合物

[0063] 分别取赖氨酸硫酸盐、赖氨酸磷酸盐、赖氨酸碳酸盐发酵液1.5L,使用专利CN109402189A所报道的催化脱羧技术进行催化转化,获得戊二胺盐的转化液,使用熟石灰或氧化钙或石灰乳或镁碱进行调碱,调节pH至12.0,产生大量沉淀,主要是硫酸钙、磷酸钙、碳酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁中的一种或几种,此时料液的组成为:戊二胺含量100.0~130g/L,固液回收获得水相部分,水相部分透光T430nm19%~25%,游离的可溶性盐以灰分表示为4%~12%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体细胞。

[0064] 分别取上述四种不同情况的戊二胺固液混合物1.0L移入2L的不锈钢耐压釜中,编号为①、②、③、④,其中①中戊二胺含量为110g/L,离心后取上清液测得T430nm透光率为19.5%,上清液中无机盐总含量为2.2%,固液混合物中的纯固相主要为磷酸钙、碳酸钙和少量的氢氧化钙;其中②中戊二胺含量为100g/L,离心后取上清液测得T430nm透光率为23.2%,上清液中无机盐总含量为3.1%,固液混合物中的纯固相主要为硫酸钙、碳酸钙和少量的氢氧化钙;其中③中戊二胺含量为118.8g/L,离心后取上清液测得T430nm透光率为18.8%,上清液中无机盐总含量为21.8%,固液混合物中的纯固相主要为碳酸镁、氢氧化镁;其中④中戊二胺含量为130g/L,离心后取上清液测得T430nm透光率为22.8%,上清液中无机盐总含量为0.8%,固液混合物中的纯固相主要为碳酸钙;分别向①、②、③、④中通入180℃水蒸汽进行提取,水蒸汽流量为1.5L/h,收集戊二胺汽提冷凝液,即可得到戊二胺水溶液。整个体系的温度维持在175~185℃,压力0.85~0.95Mpa。调节出汽阀门和进汽阀门的流量,使得体系的温度维持到相应范围,且保证进汽和出汽流量相匹配。实验结果显示:当进汽量达到30倍料液体积时,获得约30L戊二胺冷凝液,对①、②、③、④中的戊二胺冷凝

液分别进行检测得戊二胺的浓度为3.50g/L、3.22g/L、3.85g/L、4.28g/L,蒸汽对戊二胺的提取收率95.4%、96.6%、97.2%、98.8%。将所获得的30L戊二胺冷凝液分别进行浓缩至120g/L左右,测试T430nm为98%、99%、98.6%、100%,气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度98.5%、98.8%、99.1%、99.6%,无机盐总含量以灰分来表示为30ppm、45ppm、60ppm、42ppm。

[0065] 实施例7:连续汽提塔汽提过程

[0066] 取微滤后的赖氨酸盐酸盐发酵液1000L,使用专利CN109402189A所报道的催化脱羧技术进行催化转化,获得戊二胺盐的转化液,使用NaOH进行调碱,调节pH至14.0,此时料液中戊二胺质量浓度为100g/L,料液的T430nm透光为25%,无机盐总含量以灰分来表示为16%。

[0067] 使用含有20层塔板的直径为25cm的汽提塔对料液进行连续汽提,水蒸汽进口压力为1kg、120℃,控制进料50L/h,进汽的流量为300L/h,塔体的温度控制在105℃,连续进行10h,获得2960L汽提液,其中戊二胺的质量浓度为5g/L,收率29.6%,提余液经浓缩后进行循环汽提。将所得汽提液浓缩至120g/L左右,测试T430nm为100%,气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度99.8%,无机盐总含量以灰分来表示为小于10ppm。

[0068] 实施例8:水蒸汽汽提戊二胺精馏釜底液

[0069] 利用现有技术(专利CN104974046A所公开的技术)制备精馏塔釜底液,其组成为戊二胺含量840g/L,水含量小于0.5%,稀释7倍至120g/L左右后,测试T430nm为15%,无机盐总含量以灰分来表示为0.9%,气相色谱质谱检测戊二胺的色谱纯度为92.5%。

[0070] 取1L放置于高压釜中,汽提方式与实施例1中相同。实验结果显示:当进汽量达到10倍料液体积时,获得约10L戊二胺冷凝液,检测得戊二胺的浓度为82g/L,此时收率为97.6%,当进汽量达到20倍料液体积时,获得约20L戊二胺冷凝液,检测得戊二胺的浓度为41.5g/L,此时收率为98.8%。将所获得的20L戊二胺冷凝液进行浓缩至120g/L左右,测试T430nm为99.5%。气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度99.1%,无机盐总含量以灰分来表示为小于10ppm。

[0071] 实施例9:

[0072] 配置50g/L赖氨酸碳酸盐水溶液40L,使用赖氨酸脱羧酶进行脱羧转化为戊二胺盐水溶液,加入氧化钙调节pH至12.8,一边加入一边搅拌,形成充分湍流状态,过滤除去沉淀获得戊二胺水溶液,测得戊二胺32g/L,T430nm为90%,无机盐总含量以灰分来表示为0.5%。

[0073] 取500mL放置于耐压釜中,耐压釜周围安装有超声发射装置和微波发射探头,密闭装置后,通过油浴控制体系的温度在100℃~102℃,釜顶部有蒸汽进口和料液进口,同时釜顶部有气相出口,进料速率为1.0L/h,进汽速率为1.0L/h,气相出口设置有冷凝装置,将出口的气相全部冷凝下来,出口流量为2.0L/h,使用1kg压力的水蒸汽进入釜体进行汽提,在汽提过程中使用超声作用于釜体中料液,同时以不加任何外场的处理作为对照,汽提10h后,对比汽提液中戊二胺的浓度,发现未使用外场处理的汽提液中戊二胺的质量平均浓度为5g/L,而使用超声处理的汽提液中戊二胺的质量平均浓度分别为7.5g/L,效率提高44%~50%。

[0074] 实施例10:汽提液的减压精馏

[0075] 按照实施例1中的方法获得1000L汽提冷凝液,平均浓度6.2g/L,浓缩至约200g/L,透光T430nm 98%,总无机盐以灰分计为35ppm。进行减压精馏,进料速率为3L/h,塔顶回流比设置为0.5~2.0,控制真空度0.1bar,再沸器的温度控制在140℃,塔顶采出水和轻组分,戊二胺从提馏段下部采出,回流比影响塔顶和塔底的采出量。实验结果显示,所得戊二胺色谱纯度为99.8%,卡尔费休法测试含水量0.1%。

[0076] 实施例11:汽提液的减压精馏

[0077] 按照实施例7中的方法对含有戊二胺的料液进行汽提,汽提液不经过冷凝,直接以气相的方式进入减压精馏塔,控制汽提液流量为3.0kg/h,具体测试组成为:戊二胺质量浓度10g/L,透光T430nm 100%,总无机盐以灰分计为小于10ppm。进行减压精馏,塔体温度控制在80~150℃,塔顶采出水和轻组分,戊二胺从提馏段下部采出,塔体温度受真空度的影响。当塔顶回流比设置为2.0时,分别控制真空度为0.01、0.1、0.5bar进行实验,实验结果显示,所得戊二胺精馏产品的色谱纯度为99.5、99.7%、99.9%,T430nm透光率为100%。当塔顶回流比设置为1.0时,控制真空度为0.01bar进行实验,实验结果显示,所得戊二胺精馏产品的色谱纯度为99.8%,T430nm透光率为100%。当塔顶回流比设置为0.5时,控制真空度为0.01bar进行实验,实验结果显示,所得戊二胺精馏产品的色谱纯度为100%,T430nm透光率为100%。

[0078] 实施例12:汽提液的超重力精馏

[0079] 按照实施例7中的方法对含有戊二胺的水相进行汽提,获得3000L戊二胺平均浓度在11.5g/L的戊二胺水溶液,透光率T430nm 100%,总无机盐以灰分计为小于20ppm。使用超重力精馏塔进行超重力减压精馏,进料速率100kg/h,塔顶回流比设置为2.0,控制真空度0.1bar,控制再沸器的温度在120~135℃,塔顶采出水和轻组分,戊二胺从塔底采出。实验结果显示,使用超重力精馏塔进行超重力减压精馏,可以充分提高气液传质效果,所得戊二胺的色谱纯度为99.4~99.9%,卡尔费休法测试含水量0.05~0.6%。

[0080] 实施例13:尼龙5X单体盐的结晶

[0081] 按照实施例1~实施例9所给出的方法汽提出戊二胺,将其直接或简单浓缩后通入含有己二酸的水相体系、或含有辛二酸的水相体系、或含有癸二酸的水相体系、或含有对苯二甲酸的水相体系等二羧酸盐的水相体系,而后按照专利CN107353198A、CN108586265A、CN109265354A、CN109265354A、CN109265353A、CN109180494A所给出方法获得尼龙5X盐晶体,制得尼龙5X盐的纯度使用气相色谱质谱联用法测得结果均大于99.8%,灰分含量小于20ppm。

[0082] 对比例1:与专利CN107043333A公开的方法对比

[0083] 取实施例1中的戊二胺料液200L,具体地,戊二胺含量120.0g/L,料液的T430nm透光为20%,无机盐总含量以灰分来表示为17%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体细胞。采用专利CN107043333A公开的方法进行戊二胺的提取,按所给的参数范围内进行多批次实验,结果发现所给方法对本例料液的提取收率为90%~95.6%,气质联用检测提取获得戊二胺水溶液的色谱纯度89%~92.5%,透光为90~94.5%,灰分含量30~100ppm。

[0084] 对比例2:与专利CN107043331A公开的方法对比

[0085] 取实施例1中的戊二胺料液200L,具体地,戊二胺含量120.0g/L,料液的T430nm透光为20%,无机盐总含量以灰分来表示为17%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体

细胞。采用专利CN107043331A公开的方法进行戊二胺的提取,按所给的参数范围内进行多批次实验,结果发现所给方法对本例料液的提取收率为86%~93.2%,气质联用检测提取获得戊二胺水溶液的色谱纯度91%~95.0%,透光为91~95%,灰分含量40~110ppm。

[0086] 对比例3:不通入高温蒸汽

[0087] 取实施例1中的戊二胺料液10L,具体地,戊二胺含量120.0g/L,料液的T430nm透光为20%,无机盐总含量以灰分来表示为17%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体细胞。采用实施例1所述工艺操作参数进行实验,不同的是,不通入水蒸汽。具体地,将10L料液移入20L的具有机械搅拌装置的不锈钢耐压釜中,整个体系的温度维持在175~185℃,转速为150r/min,整个不锈钢耐压釜通过夹套油浴控温,釜顶部蒸汽出口部位连接玻璃冷凝管,收集戊二胺冷凝液,即可得到戊二胺水溶液,实验进行8h,直至没有明显液体馏出为止。实验结果显示:共获得约9.45L含有戊二胺的水溶液,检测得戊二胺的浓度为118g/L,此时收率为92.9%,测试T430nm为96.2%,气相色谱质谱检测发现戊二胺的色谱纯度95.0%,无机盐总含量以灰分来表示为54ppm。

[0088] 对比例4

[0089] 取实施例1中的戊二胺料液10L,具体地,戊二胺含量120.0g/L,料液的T430nm透光为20%,无机盐总含量以灰分来表示为17%,其余物质为发酵培养基中其他杂质和菌体细胞。采用CN106861236A所述的树脂分离方式获得戊二胺己二酸水溶液,同样采用专利CN107353198A所述方法进行结晶,获得尼龙56盐。对该尼龙56盐进行检测发现,色谱纯度为98.1%,无机盐以灰分计为1.4%。