[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A23K 1/00
A23K 1/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802822.0

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1184896C

[22] 申请日 1998.1.31 [21] 申请号 98802822.0
[30] 优先权
[32] 1997. 2.25 [33] DE [31] 19707380.8
[86] 国际申请 PCT/EP1998/000515 1998.1.31
[87] 国际公布 WO1998/037772 德 1998.9.3
[85] 进入国家阶段日期 1999.8.25
[71] 专利权人 底古萨股份公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 W·拜德 H·A·哈森伯格
H·克尼斯 M·科菲尔
审查员 闫心奇

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 蛋氨酸盐可自由流动颗粒及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备基于蛋氨酸盐的，可自由流动、容易处理的动物饲料添加剂的方法，其中颗粒态产品的制备是从以传统方法得到的蛋氨酸盐溶液开始的，以及如此制备的蛋氨酸盐颗粒态产品。

ISSN1008-4274

1. 制备可自由流动的基于碱金属或除钙以外的碱土金属的蛋氨酸盐的动物饲料添加剂的方法，其包含如下步骤：

（a）将碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液喷雾干燥以得到一种粉体，和（b）将这样的粉体转变成颗粒态物质，其中步骤（a）或步骤（b）可以在基于硅质材料的添加剂存在下进行。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于将碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液在流化床内同时进行喷雾干燥和成粒。

3. 权利要求 1 的方法，其包含：将碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液通过成型方法转变成颗粒态物质。

4. 权利要求 3 的方法，其包含：通过挤出而将颗粒态物质成型。

5. 权利要求 4 的方法，其包含：将挤出成型与强混合器结合。

6. 权利要求 4 的方法，其包含：将挤出成型与在流化床干燥器中干燥相结合。

7. 权利要求 1 的方法，其进一步包含：在成粒前用活性炭处理碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液。

8. 权利要求 1 的方法，其进一步包含：在喷雾干燥前用活性炭处理碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液。

9. 权利要求 1 的方法，其特征在于添加剂包含由沉淀法制备或具有热解性质的亲水性或疏水性二氧化硅，相对于固体组分的用量为 0.1～10wt%。

10. 权利要求 1 的方法，其特征在于添加剂包含微细粉碎的沸石或膨润土，相对于固体组分的用量为 0.1～10wt%。

11. 权利要求 1 的方法，其特征在于添加剂包含至少一种选自下组的物质：脂肪酸、其碱金属盐和其碱土金属盐，相对于固体组分的用量为 0.1～10wt%。

12.权利要求 1 的方法，其包含：采用 10～70wt%的碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液，其中溶液浓度以蛋氨酸为基础计算。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于采用 25～50wt%的碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液。

14.权利要求 1 的方法，其特征在于所述碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐溶液包含至少一种选自下组的蛋氨酸盐：蛋氨酸钠和蛋氨酸钾。

15. 权利要求 14 的方法，其特征在于采用蛋氨酸钠溶液。

16.权利要求 1 的方法，其特征在于在喷雾干燥步骤（a）之后，得到堆积密度界于范围 350～500kg/m^3、粉尘率界于范围 1～5%的粉体。

17.权利要求 16 的方法，其特征在于经喷雾干燥的粉体与碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐的饱和溶液一起在具有强剪切作用的混合器中成粒。

18. 权利要求 17 的方法，其特征在于粉体对碱金属或碱土金属的蛋氨酸盐的饱和溶液的重量比界于范围 1:0.01～1:0.5，相对于固体物质。

19.权利要求 1 的方法，其特征在于成粒步骤（b）在流化床内进行，该流化床非必要地带有嵌入式粉碎设备。

20. 自由流动性的碱金属或除钙以外的碱土金属的蛋氨酸盐颗粒态物质，其具有：

a) 堆积密度>650kg/m^3，

b) 粒径分布为 63～5000μm 和

c) 粉尘含量<1%。

蛋氨酸盐可自由流动颗粒及其制备方法

本发明涉及制备基于蛋氨酸盐的，可自由流动、容易处理的动物饲料添加剂的方法，其中颗粒态产品的制备是从以传统方法得到的蛋氨酸盐溶液开始的，以及如此制备的蛋氨酸盐颗粒态产品。

蛋氨酸和蛋氨酸盐水溶液，特别是蛋氨酸钠（DE 31 05 009 C），还有替代物如蛋氨酸羟基同系物（MHA），在全世界广泛用作饲养家禽、猪及其它经济性动物的饲料添加剂，主要用来提高动物蛋白产量。鉴于持续增加的世界人口和持续增加的营养问题，蛋氨酸，作为动物生长过程中的一个必备氨基酸，以及它的不同形态，再就是其低成本产品，是非常重要的。根据需要，优选固体或液体的形态。

市售蛋氨酸钠溶液的蛋氨酸浓度为40wt%，基于等摩尔比比较时，与替代物MHA相反，其生理价值等同于固态蛋氨酸。有许多适宜的方法制备此类蛋氨酸钠溶液，比如：

1. 分离的蛋氨酸溶解在苛性钠溶液中。
2. 5-（β-甲基巯乙基）-乙内酰脲以NaOH和/或Na_2CO_3碱性水解。
3. 蛋氨酰胺的碱性水解。

虽然方法1给出最纯的产物，但它较贵并最终比蛋氨酸本身的生产更不经济，这归咎于较之固体产物制备时的一个附加方法步骤。与之相反，方法2和3很早就被用于蛋氨酸的制备，因此根据生产容量，在DL-蛋氨酸制备过程中没有必要分离固体。

5-（β-甲基巯乙基）-乙内酰脲是采用公知的方法，利用常用的起始物质甲基巯基丙醛（MMP）和氢氰酸，在氨和二氧化碳的存在下，通过直接合成来制备的。蛋氨酰胺是以公知的方法通过蛋胺腈的水解来制备的，再者就是利用常用的起始物质MMP，氢氰酸或氰化铵或氨通过直接合成来制备的。

根据特定的需要，采用固体或液体形态的动物饲料添加剂可能是

方便的。

决定生产哪一种的形态尤其有赖于可供使用的混合设备以及特定生产者的特别偏好。

在制备混合饲料时，不同种的饲料和添加剂开始时是作为单独组分存在的，按照其特性，通过磨碎、切细、干燥或纯化方法进行制备。如果单独组分具有所需的特性，实际的混合过程就在适合本方法的混合设备中进行。根据设备的尺寸，每个混合批量都是不同的。必备氨基酸蛋氨酸用作混合饲料的添加剂时，其浓度在范围 0.01～1.0wt%内。经由适当的称量和计量系统将这些量直接添加到混合饲料中。

DE 31 05 009 的事实说明，当用作动物饲料添加剂时，蛋氨酸钠或钾的水溶液同固态蛋氨酸比较，具有等同的蛋氨酸活性。

可是，由于蛋氨酸盐溶液低温稳定性受供应商所担保的缘故，迄今只能得到浓度仅达 40wt%的蛋氨酸盐溶液。因此市售产品含有高达约 60wt%的水，同固态蛋氨酸的运输相比，致使运输成本大约增加了 2.5 倍。这不利于蛋氨酸基液体添加剂进入市场。

鉴于此化合物强烈的吸湿特性，不考虑采用晶体蛋氨酸钠。

但是，它对制备满足如下要求的动物饲料添加剂可能是非常有用的:

1. 它毫不逊色地与固态晶体蛋氨酸具有同样的营养效率。
2. 它可以通过饲料混合器本身转变成所需浓度的液体形态，无须用碱处理。
3. 在运输中搬运尽可能小的水形式的“无效体积”，以保证运输产品活性物质的含量是高的。
4. 产品可以适合每个使用者的特殊需要，并也可选以固体应用。

从这些问题的角度来讲，本发明的目的是提供以所制产品解决上列问题的方法。本发明也为动物饲料添加剂提供新型的和改进的固体蛋氨酸产品。

本发明提供一种制备基于蛋氨酸盐的，可自由流动、容易处理的

动物饲料添加剂的方法，其中起始物质是通常以常用方法可得的蛋氨酸盐水溶液（蛋氨酸盐溶液），其特征在于蛋氨酸盐溶液经历一个或多个步骤转变成颗粒态物质。

本方法可以连续地或分批地进行。

以蛋氨酸为基础计算，溶液的浓度通常是 10～70wt%，优选 20～60wt%，特别是 25～45wt%。

优选使用蛋氨酸钠和/或钾的溶液，其中蛋氨酸对钾或钠离子的摩尔比适宜为 1.1:1～1:1.1，优选 1:1。

已发现，事先用活性炭对待喷雾和/或成粒的溶液进行处理是有利的。

在一个实施方案中，蛋氨酸溶液在一个带有离心雾化器的喷雾装置中喷雾干燥，其中入口温度（120～200°C）与出口温度（60～100°C）的温度差应该尽可能地大。此法得到的粉体接着转变成颗粒态物质。利用成粒板、成粒鼓或混合器来实现此目的。颗粒态混合物优选在装有嵌入式强力剪切混合设备（嵌入切割头）的 Eirich 混合器中进行制备。

一般的过程是这样的，喷雾干燥的粉体同蛋氨酸盐的优选饱和溶液一起在混合设备中成粒。

粉体对饱和溶液的重量比优选为范围 1:0.01～1:0.5，相对于固体物质。

喷雾干燥得到的粉体一般具有堆积密度 350～500kg/m^3，粉尘率至少为 1～5%（Dr. Groschopp 粉尘试验）。

颗粒态物质具有堆积密度大于 650kg/m^3，优选大于 700kg/m^3，而粒径分布 63～5000μm，优选 100～3000μm，特别是 100～1400μm，其中大约 90%具有>100μm 的粒径。

粒径<63μm 的比率一般是至多 2%，优选 1%，Dr. Groschopp 粉尘率是<1%，优选<0.5%。

本发明另一个制备颗粒态物质的不同方法是，在流化床中成粒。此时，喷雾蛋氨酸钠溶液以及形成饲料添加剂颗粒态物质仅在一个方

法步骤中完成。采用的流化床反应器可以含有一个或多个粉碎设备以调节粒径。

此处再次优选采用饱和蛋氨酸盐溶液，虽然较低浓度的溶液也可选用。

流化床中稳态条件下的重量增加因颗粒态物质的连续出料而得到补偿。通过一种特殊的操作模式，具有所需粒径的颗粒态物质经卸料管出料，并可选在卸料过程中通过冷却区域。被干燥空气从干燥室中离析出的微细粉尘经分离后，回到成粒方法中以作成粒核用。在制备本发明的颗粒态物质时，流化床干燥单元的温度一般是 100～200°C。

流化床的温度控制以及可选配备的一个或多个粉碎设备，决定了最终的粒径。按照本发明，可以制备具有粒径分布 63～5000μm、优选 100～3000μm、特别是 100～1400μm，其中大约 90%具有>100μm 的粒径的优选颗粒态物质，其可选加有添加剂。根据空气用量（空气流率）来设计干燥器，思路是一方面颗粒态物质不致碎裂，而另一方面低于低限粒径的细粉尘能被离析出来。

此法制的颗粒态物质优选加工成圆球形，并具有堆积密度 >650kg/m^3，优选>700kg/m^3，粉尘率是<1%，优选<0.5%（Dr. Groschopp 粉尘试验）。

其它的成型方法，比如挤出法（Bextruder）也可以采用，以制备本发明的颗粒态物质。此设备可以同其它上游方法顺序相连。因此，例如将深度混合器同 Bextruder 和流化床干燥器组合起来是可能的，既用于连续方法又可用于批量方法。

为了提高所制颗粒态物质处理的容易度，蛋氨酸盐溶液适宜在基于含硅物质的添加剂的存在下喷雾和成粒。

它们包括热解质或 5～300m^2/g 沉淀法制备的疏水性和亲水性二氧化硅，优选喷雾干燥的二氧化硅。微细粉碎的沸石如沸石 A，或膨润土也可采用。

此类添加剂可以或悬浮在待喷雾的溶液中或优选与空气流一起进入设备，在其中溶液被喷雾并可选成粒。

相对于颗粒态固体，其它添加剂的量是 0.1～10wt%，优选 0.1～5wt%。显然这些添加剂包括，除了含硅化合物以外，批准可用于动物饲料的优选物质，特别是脂肪酸及其盐，优选碱金属或碱土金属盐。

这些脂肪酸包括特别是硬脂酸和棕榈酸以及含有 16～18 碳原子的脂肪酸混合物，或者它们的上述盐。

非颗粒态的蛋氨酸钠会因其吸湿本性而容易结块，并失去其可自由流动的特性，但没想到这在本发明的颗粒态物质中并不出现。即使暴露在空气当中，它们也保持可自由流动和易处理性，比起喷雾干燥的粉体，对其涉及

a) 可自由流动特性和易处理性

b) 减低的粉尘含量

c) 减低的暴露在空气中的结块倾向

d) 高的堆积密度

的性能显示出显著的改进。

喷雾干燥的产品在相对湿度 55%贮存 7 天后结块，而本发明的颗粒态物质却保持可自由流动和容易计量。

本发明的方法可以实现只因此出人意料的结果，即蛋氨酸盐在喷雾干燥器或类似设备的入口温度大于 100°C 时也不分解。

由于这些化合物在碱存在下的已知的不稳定性，因此实际中可预料到这些化合物的分解，其明显表现为如出现黄脱色现象。

第一次制备的颗粒态物质也是本发明的主旨。

制备方法以及产品的实用性改进是附录权利要求的目的。

测试部分

为评价本发明的颗粒态物质，进行如下的测试:

1. 吸湿试验

为评价室温下的吸湿性，利用饱和溶液（残留有过量的溶质）在多个保湿器中（直径 160mm）建立如下的空气湿度:

55%相对湿度: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

76%相对湿度: NaCl。

每 5g 测试样品均匀地分布到一个称量瓶中（直径 50mm），而多个称量瓶敞口放置在室温的保湿器（在要求的湿度下）中。1、2、3、5 和 7 天后将称量瓶从保湿器中取出，目测并记录重量的增加。在少数情况下，水的含量也可以采用 Karl-Fischer 滴定法测定。

2. 结块试验

分别填充有 20g 指定测试样品、并附以 1.2kg 外加重量的筛印板，分别放置在相对湿度为 55%或 76%（采用盐的饱和溶液调整，见试验 1）的室温保湿器中。3 天后，把如此方式得到的压块小心地放到水平旋转的辊轴筛（55rpm）内。开启旋转的筛体，然后测定在辊轴筛达到定义的磨耗量（10g）（低于辊轴筛的重量）后所经历秒数的磨耗时间。磨耗时间越短，结块倾向越小。

3. Dr. Groschopp 粉尘试验

100g 测试样品通过进料漏斗 1 进入震动滑槽 2 内。震动滑槽的频率以控制器调整，以使粉体缓慢而均匀地流到漏斗内。粉体经由漏斗 3 和入口管路 4 下落到测试装置的内套筒 5 中，其位置在漏斗之下，而粉尘则散落到此容器的外面至外套筒 7 的基板 6 上（见图 1）。

粉体添加结束后，残留在震动滑槽和漏斗中的剩余粉体用刷子转移到测试装置中。5 分钟的等待时间过后，将沉积在抛光基板上的粉尘收集并称量。粉尘含量表示为相对于初始称量的百分数。

实施例

成粒方法采用喷雾干燥的蛋氨酸钠（NaMet；摩尔比 Met:Na=1:1），其中蛋氨酸盐溶液以活性炭预处理。

NaMet 的分析结果（喷雾干燥）

堆积密度（kg/m^3）	500
压缩密度（kg/m^3）	600
粒径分布（%）<200μm	>90%
粉尘率（%）	约 4

（Dr. Groschopp 粉尘试验，图 1：粉尘试验装置）

喷雾干燥产品按如下条件在 Eirich 混合器中成粒（表 1）:

表 1 Eirich 混合器中的成粒条件

产品	颗粒 A	颗粒 B
NaMet（喷雾干燥）用量（kg）	2.5	1.66g(+83g 硬脂酸添加剂)
成粒流体的体积（ml）	530	390
Liquimeth（60%Met）		
流化器速度（rpm）	3000	3000

测试颗粒态物质的一般使用性能（表 2）。

表 2 颗粒态物质的使用性能

产品	颗粒 A	颗粒 B
堆积密度（kg/m^3）	740	800
压缩密度（kg/m^3）	840	900
粒径分布（%）		
<100μm	7	9
100 ~ 500μm	51	53
500 ~ 1000μm	23	23
1000 ~ 1400μm	6	5
1400 ~ 3150μm	9	8
3150 ~ 5000μm	4	2
粉尘率（%）	0.2	0.1

喷雾干燥和颗粒形态蛋氨酸钠的吸湿性和结块倾向数据彼此有着特殊的关联（见表 3）。

在比较不同产品形态时，可以看到颗粒态物质表现出相当小的重量增加（等于吸收的水）。在相对湿度 55%下，喷雾干燥产品和颗粒体间的差异特别明显。在相对湿度 76%下,虽然数字上的差别较小，颗粒形态的外观看上去更为良好。

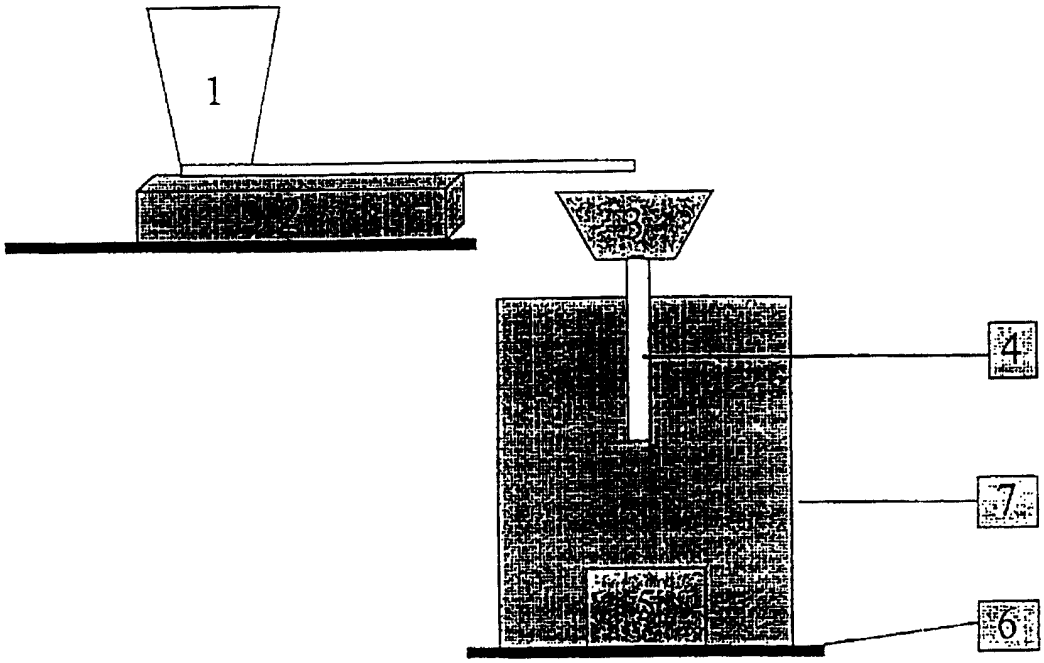
重量增加到约 18%会在产品上产生较厚或较薄的表面结壳。可对

于颗粒态物质，对玻璃容器加以短促的碰撞就足以再得到可自由流动的产品，而喷雾干燥粉体在“陈化”后不得不进行粉碎，以得到可自由流动的物质。

这种看法也被评价结块倾向（表 3）时得到的结果所确证。颗粒形态蛋氨酸钠的较低结块倾向清楚地表现为较短的磨耗时间。

表 3 喷雾干燥形态和颗粒态蛋氨酸钠的吸湿性和结块倾向

产品		NaMet（喷雾干燥）	颗粒 A	颗粒 B
55%相对湿度				
重量增加（%）				
经过	1 天	8.4	5.8	4.0
	2 天	11.8	6.7	4.6
	3 天	12.1	7.1	5.3
	4 天	11.4	7.7	5.4
	5 天	13.4	7.8	5.6
结块倾向				
磨耗时间（s）		60	20	13
76%相对湿度				
重量增加（%）				
经过	1 天	12.4	10.1	8.9
	2 天	17.7	13.6	11.4
	3 天	23.6	15.0	14.5
	4 天	25.7	26.3	24.7
	5 天	31.0	33.6	31.2
结块倾向				
磨耗时间（s）		295	145	147


1
3
4
7
6