



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112300015 A

(43)申请公布日 2021.02.02

(21)申请号 201910709242.0

(22)申请日 2019.08.01

(71)申请人 刘长飞

地址 100012 北京市朝阳区北苑家园茉藜园21号楼507室

(72)发明人 刘长飞 李志伟 王云鹤

(51)Int.Cl.

C07C 227/08(2006.01)

C07C 229/12(2006.01)

C07C 51/41(2006.01)

C07C 53/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种醇相制备高纯甜菜碱的方法

(57)摘要

一种醇相制备高品质甜菜碱的方法,以甲醇或乙醇为溶剂,以氯乙酸钠和三甲胺为原料,合成甜菜碱和氯化钠。反应温度30℃—65℃,时间0.1—8小时,反应结束后,在10℃—40℃温度条件下,离心分离出固体氯化钠。离心分离出的甲醇或乙醇溶剂,蒸馏回收甲醇或乙醇,降温至10℃—30℃,离心分离、洗涤、干燥后得到饲料级无水甜菜碱。

1. 一种醇相制备高品质甜菜碱的方法,以甲醇或乙醇为溶剂,以氯乙酸钠和三甲胺为原料,在甲醇或乙醇溶剂中进行季铵化反应,合成甜菜碱和氯化钠,其特征在于该方法包括以下步骤:

- 1) 固体氯乙酸钠在甲醇或乙醇溶剂中,与碳酸钠或氢氧化钠反应,合成中间体氯乙酸钠;
- 2) 在甜菜碱合成反应器里,加入溶剂甲醇或乙醇,加入氯乙酸钠,温度控制在30℃—65℃之间,例投加气态三甲胺或液体三甲胺,或是三甲胺甲醇或乙醇溶液,进行季铵化反应;
- 3) 氯乙酸钠与三甲胺进行季铵化反应结束后,降温至10℃-40℃,离心分离出固体氯化钠,经过甲醇或乙醇洗涤、干燥后得到氯化钠;
- 4) 离心分离出来的甲醇或乙醇溶剂,蒸馏回收甲醇或乙醇,蒸馏出来的甲醇或乙醇的体积为原溶剂体积的30%-70%,降温至10℃-30℃,离心分离、洗涤、干燥得到饲料级甜菜碱;
- 5) 离心甜菜碱得到的溶剂,补加甲醇(或乙醇),投加氯乙酸钠,按比例加入气态三甲胺或液体三甲胺,也可以投加三甲胺乙醇溶液或者是三甲胺甲醇溶液,循环进行季铵化反应,合成甜菜碱和氯化钠;
- 6) 饲料级甜菜碱,采用在水溶液中重结晶的工艺得到食品级甜菜碱或者是化妆品级甜菜碱 ;
- 7) 合成甜菜碱和氯化钠的循环反应甲醇或乙醇溶剂,循环使用一定次数后,先回收溶剂甲醇或乙醇,然后采用催化氧化的方式处理。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)所述的氯乙酸钠在甲醇溶剂中与碳酸钠或者是氢氧化钠合成氯乙酸钠固体。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤2)所述的使用甲醇或乙醇为溶剂,氯乙酸钠与甲醇或乙醇的重量比为1: 1—10。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤2)所述的使用甲醇或乙醇与水组成的醇水混合溶剂,醇水混合溶剂中甲醇或乙醇的含量为80%—99.9%,氯乙酸钠与醇水混合溶剂的重量比为1: 1—10。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤 3)所述的降温至10℃-40℃,离心分离出固体氯化钠,经过甲醇或乙醇洗涤、干燥后得到氯化钠。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤4)所述的通过蒸馏回收甲醇或乙醇原溶剂体积的30%-70%,降温至10℃-30℃,离心分离、洗涤、干燥得到饲料级甜菜碱。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤5)所述的离心甜菜碱得到的醇溶剂,补加甲醇(或乙醇),投加氯乙酸钠,按比例加入三甲胺,循环合成甜菜碱和氯化钠。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤7)所述的合成甜菜碱和氯化钠的循环反应醇溶剂,循环使用一定次数后,先回收溶剂甲醇或乙醇,然后采用催化氧化的方式处理。

一种醇相制备高纯甜菜碱的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种醇相制备高纯甜菜碱的方法,属于化工生产技术领域。

背景技术

[0002] 甜菜碱又称甜菜素、三甲基甘氨酸,具有良好理化性能、较好的稳定及抗氧化能力,耐高温及酸碱;其化学结构和氨基酸、胆碱类似,具有多种生物学功能,广泛应用于饲料添加剂、医药工业、农林业生产、食品添加剂、日化等领域。在化妆品方面具有保湿作用;医药方面有保肝护肝作用,食品方面美国FDA批准甜菜碱作为安全食品添加剂和膳食营养强化剂;甜菜碱能够提高食品中能量的利用率,提高氨基酸的有效吸收和利用率,同时对肝脏有保护作用;在畜禽及水产动物应用更为广泛,可提高日粮能量利用水平,稳定饲料中维生素品质,对脂溶性维生素有保护作用,可调节渗透压,甜菜碱有助于维持细胞的水和离子平衡,在动物产生应激时,维持肠道完整性和肠道健康作用显著,减少水产动物在捕捞、运输过程死亡,降低饲料成本。生产主要有两种方法:从甜菜糖蜜中分离、利用化学方合成。

[0003] 化学合成方法通常采用氯乙酸、氢氧化钠或者碳酸钠、三甲胺为原料进行中和反应、季铵化反应,采用离子树脂或者膜分离,再干燥获得甜菜碱,或继续制备甜菜碱盐酸盐,由于钠盐容易结晶,需与甜菜碱分离开才能得到一定纯度的甜菜碱,但结晶钠盐仍然会混到甜菜碱或甜菜碱盐酸盐中,导致产品中杂质含量太高,且产品容易结块,流动性不好。总之,现有的甜菜碱和甜菜碱盐酸盐工艺不容易控制,容易产生副产品,投资较大而产品收率低,且有大量废水产生,有巨大的环境压力。

[0004] 甜菜碱废水里面含有甜菜碱、氯化钠、氯乙酸、氯乙酸钠、二氯乙酸、二氯乙酸钠、羟基乙酸、羟基乙酸钠等各种有机物杂质。目前国内大多数甜菜碱生产企业,在不进行任何分离的情况下即对反应产物的废水溶液进行浓缩,再喷洒到玉米芯粉上面混匀,干燥后加香味剂,得到复合甜菜碱,然后包装出售。复合甜菜碱中氯乙酸、氯乙酸钠、二氯乙酸、二氯乙酸钠、羟基乙酸、羟基乙酸钠到底有没有、有多少,尚无确切的数据,但是上述怀疑的定性依据也绝不是无稽之谈。当然,复合甜菜碱中即便有这些个成分,相信含量水平不会很高,对养殖产品的影响也不见得能够马上被人所觉察。不过可以肯定的是:氯乙酸、氯乙酸钠、二氯乙酸、二氯乙酸钠、羟基乙酸、羟基乙酸钠它们绝不在饲料添加剂之列,没有人知道它们通过食物链长期传导到人体,对人类的健康会产生什么样的长远影响。

[0005] 目前现有的甜菜碱生产工艺,生产的过程中,为了氯乙酸钠能够反应彻底,在通入三甲胺反应的时候,都是三甲胺过量,这样的结果就是水溶液中残留的三甲胺量比较大,在后续生产甜菜碱的时候,甜菜碱里面残留的三甲胺很高,在精制成高品质的食品级甜菜碱和化妆品级甜菜碱的时候,三甲胺含量超标,导致精制后的无水甜菜碱胺味大,影响产品的品质。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种醇相制备高品质甜菜碱的方法。以甲醇或乙醇为溶剂,以氯乙

酸钠和三甲胺为原料,在甲醇或乙醇溶剂中进行季铵化反应,合成甜菜碱(三甲基甘氨酸)和氯化钠,生产甜菜碱的同时,得到氯化钠副产品。也可以使用甲醇或乙醇与水组成的醇水混合溶剂,生产甜菜碱。醇水混合溶剂中甲醇或乙醇的含量为80%—99.9%。

[0007] 本发明是通过以下步骤及方法实现的:

步骤(1)、制取中间体氯乙酸钠,氯乙酸钠可以直接外购固体原料。也可以按照以下方式制取中间体氯乙酸钠:

1、无水碳酸钠合成氯乙酸钠:

固体氯乙酸溶解在甲醇或乙醇溶液中,温度控制在20℃以下,在有搅拌的情况下,加入固体无水碳酸钠粉末,不断搅拌,至无气体生成,过滤、洗涤、烘干,得到固体氯乙酸钠。滤液再次投加固体氯乙酸,再加入碳酸钠粉末,循环反应,制取固体氯乙酸钠。氯乙酸与无水碳酸钠的摩尔比为1: 0.5。

[0008] 2、固体氯乙酸溶解在甲醇或乙醇溶液中,温度控制在20℃以下,在有搅拌的情况下,加入饱和氢氧化钠溶液,控制PH值7—8.5之间,氯乙酸与氢氧化钠的摩尔比为1:1,反应结束后,过滤、洗涤、烘干,得到固体氯乙酸钠。滤液再次投加固体氯乙酸,再加入饱和氢氧化钠溶液,循环反应,制取固体氯乙酸钠。

[0009] 步骤(2)、以固体氯乙酸钠为原料,在甲醇或乙醇溶剂中制备固体氯化钠:

在甜菜碱合成的反应器(包括釜式反应器、强制循环反应器、管式反应器、微反应器)里,加入溶剂甲醇或乙醇(或者是甲醇、乙醇混合水溶液),再按比例投加固体氯乙酸钠,或者是配比成氯乙酸钠甲醇或乙醇溶液分批次加入或者是滴加。同时按比例通入气态三甲胺或液体三甲胺,也可以投加三甲胺甲醇溶液或者是三甲胺乙醇溶液,进行季铵化反应。反应的温度30℃—65℃。反应时间0.1—8小时。氯乙酸钠与三甲胺的摩尔比为1 : 1,氯乙酸钠与乙醇或甲醇的重量比为1: 1—10。

[0010] 氯乙酸钠与三甲胺进行季铵化反应结束后,在10℃—40℃温度条件下,离心分离出固体氯化钠,经过甲醇或乙醇洗涤、干燥后得到副产品氯化钠。

[0011] 以上所述微反应器选择微孔膜的直径1微米—10微米,流通相的通道尺寸1毫米—20毫米,反应时间0.1—0.5 小时,反应温度30℃—65℃。在本发明中,优先选择膜分散微结构反应器。微通道反应器的个数没有特别限制。使用2个以上微通道反应器时,各个微通道反应器串联配置,反应原料依次进入各个微通道反应器。微通道反应器的结构包括矩形、梯形、心形、双梯形以及不规则形状,但不局限于此。在反应中,所述微通道反应器可以根据需要而充当不同的模块,例如混合预热模块、反应模块、冷却模块等。这些模块仅是功能上的区分,几何结构可以相同。

[0012] 步骤(3)、制备饲料级无水甜菜碱:

取步骤(2)中离心分离出来溶剂(乙醇或甲醇溶剂),蒸馏回收甲醇或乙醇。蒸馏出来的甲醇或乙醇的体积为原溶剂体积的30%—70%,降温至10℃—30℃,离心分离、洗涤(使用甲醇或乙醇)、干燥后得到饲料级无水甜菜碱。

[0013] 步骤(4)、循环反应制取副产品氯化钠及饲料级无水甜菜碱:

在甜菜碱合成的反应器里,取步骤(3)中离心分离出来的甲醇或乙醇溶剂,补加蒸馏回收的甲醇(或乙醇)或者是洗涤氯化钠、甜菜碱的甲醇或乙醇,投加固体氯乙酸钠(或者先与氯乙酸钠混配成溶剂),按比例通入气态三甲胺或液体三甲胺,也可以投加三甲胺甲醇溶液

或者是三甲胺乙醇溶液,循环进行季铵化反应。

[0014] 步骤(5)、饲料级甜菜碱重结晶精制:

以上步骤得到的饲料级甜菜碱,采用在水溶液中重结晶的工艺得到食品级甜菜碱或者是化妆品级甜菜碱。

[0015] 步骤(6)、循环反应溶剂处理:

合成甜菜碱和氯化钠的循环反应甲醇或乙醇溶剂,循环使用一定次数后,杂质富集,需要定期处理。采用以下方法处理:

首先通过蒸馏,回收溶剂里面的甲醇或乙醇。蒸馏剩下的物质,按照以下方式处理:

首先补加一定量的水,通过催化氧化的方式,分解里面的有机物。催化氧化工艺包括:芬顿氧化(Fenton)、光催化氧化、臭氧催化氧化、电化学氧化、超声氧化、超临界水氧化、湿式催化氧化法等。经过催化氧化的水溶液,用氢氧化钠或者是碳酸钠,调到PH7—7.5,然后经过蒸发浓缩、降温结晶、过滤得到副产品氯化钠。

[0016] 具体实施例:

用本发明的实施例来进一步说明本发明的实质性内容,但不以此来限定本发明。

[0017] 实施例一:

在2000ml装有冷凝回流装置、搅拌、温度计的四口烧瓶里,加入100克甲醇,在水浴锅内加热到40℃,分批次投加氯乙酸钠固体116克,同时滴加30%含量的三甲胺甲醇溶液(197克),温度控制在40℃-55℃之间。滴加反应时间6个小时。反应结束后,保温反应60分钟。降温至20℃,抽滤分离出来固体氯化钠,干燥后得到氯化钠 42.3 克。

[0018] 甲醇滤液经过旋转蒸发器蒸发浓缩,蒸馏回收甲醇119克。剩下的液体降温到20℃,抽滤、干燥后,得到甜菜碱55.16 克,经分析,甜菜碱含量98.7% 。

[0019] 实施例二:

取实施例一中过滤出甜菜碱粗品的甲醇溶剂,在水浴锅内加热到40℃,分批次投加氯乙酸钠固体116克,同时滴加30%含量的三甲胺甲醇溶液(197克),温度控制在40℃-55℃之间。滴加反应时间6小时。反应结束后,保温反应60分钟。降温至20℃,抽滤分离出来固体氯化钠,干燥后得到氯化钠56.3克。

[0020] 甲醇滤液经过旋转蒸发器蒸发浓缩,蒸馏回收甲醇213克。剩下的液体降温到20℃,抽滤、干燥后,得到甜菜碱115.5克,经分析,甜菜碱含量98.4% 。