



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111362819 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 202010255550.3

(22)申请日 2020.04.02

(71)申请人 湖北泰盛化工有限公司

地址 443007 湖北省宜昌市猇亭区猇亭大道66-1号

(72)发明人 姚红 刘三六 王伟

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

代理人 成钢

(51)Int.Cl.

C07C 227/08(2006.01)

C07C 227/40(2006.01)

C07C 229/08(2006.01)

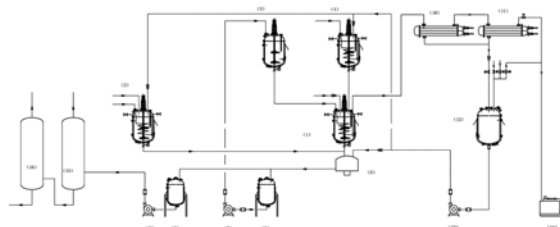
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种醇相法生产甘氨酸的工艺及装置

(57)摘要

本发明专利涉及一种醇相法生产甘氨酸的工艺及装置,主要工艺是以甲醇为溶剂、乌洛托品为催化剂和液体或固体氯乙酸为初始原料,先通氨生产甘氨酸和氯化铵的混合晶体,离心出混晶后的滤液反复套用于混晶的合成,再用纯水溶解混晶后用甲醇萃取出甘氨酸产品;离心出甘氨酸后的滤液进入精馏塔回收甲醇,精馏残液进入薄膜蒸发器浓缩直至水分蒸干直接可副产氯化铵产品,薄膜蒸发器蒸出的水反复套用于混晶的溶解。该工艺的实施主要由甘氨酸合成釜、甘氨酸萃取釜、混晶滤液高位槽、离心机、混晶滤液接收罐、氯乙酸溶解釜、甲醇精馏塔、薄膜蒸发器等装置组成。本方法可大幅降低乌洛托品、液氨、蒸汽等单耗水平,进一步降低生产成本,无废水产生。



1. 一种醇相法生产甘氨酸的装置,其特征在于,氯乙酸溶解釜(4)底部经管道连接至混晶合成釜(1),混晶合成釜(1)上设置有氨气进入管(17);混晶合成釜(1)与离心机(5)连接;离心机(5)分别与母液接收罐(6)和稀甲醇罐(8)连接;母液接收罐(6)经母液泵(7)与母液套用高位槽(3)连接,母液套用高位槽(3)与混晶合成釜(1)连接。

2. 根据权利要求1所述的醇相法生产甘氨酸的装置,其特征在于,混晶合成釜(1)上还设置有一级冷凝器(10)、二级冷凝器(11)及真空机组(14)。

3. 根据权利要求2所述的醇相法生产甘氨酸的装置,其特征在于,一级冷凝器(10)、二级冷凝器(11)分别经管线与甲醇收集罐(12)连接,甲醇接收罐(12)经甲醇泵(13)分别与离心机(5)、氯乙酸溶解釜(4)及萃取釜(2)连接,萃取釜(2)与离心机(5)连接。

4. 根据权利要求2所述的醇相法生产甘氨酸的装置,其特征在于,稀甲醇罐(8)经稀甲醇泵(9)与甲醇精馏塔(15)连接,甲醇精馏塔(15)与薄膜蒸发器(16)连接。

5. 采用权利要求1-4任一项所述的醇相法生产甘氨酸的装置进行甘氨酸的生产工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将氯乙酸加入到氯乙酸溶解釜中,加入溶剂甲醇,搅拌至其溶解;

(2) 将甲醇及乌洛托品加入到混晶合成釜中,搅拌至其溶解,升温并向混晶合成釜中通氨气,滴加氯乙酸的甲醇溶液,保温进行反应;

(3) 反应完成后,混晶合成釜中合成液通过离心机离心出混晶,并将该混晶投料至萃取釜中;

(4) 向萃取釜中的混晶中加入水,搅拌至完全溶解,接着依次向萃取釜中加入甲醇进行萃取;

(5) 经萃取完成后萃取液通过离心机离心出甘氨酸,即完成甘氨酸的生产。

6. 根据权利要求5所述的甘氨酸的生产工艺,其特征在于,步骤(2)中乌洛托品的浓度为0.05-0.5 kg/L,氨气的通入流量为200~250kg/h,氯乙酸的甲醇溶液的通入流量为500~650L/h,其中,氯乙酸的甲醇的浓度为0.5-2kg/L。

7. 根据权利要求6所述的甘氨酸的生产工艺,其特征在于,步骤(2)中反应液的pH值保持为7.0~9.5,反应釜内温度控制为40~64.5℃,保温反应时间为1-6h。

8. 根据权利要求7所述的甘氨酸的生产工艺,其特征在于,步骤(4)萃取过程中,甲醇以200-300L/h、500-600L/h、7500-8000L/h逐级增速的方式加入甲醇,控制萃取釜中甲醇的浓度为75-82%;同时控制萃取过程中的温度为30~50℃。

9. 根据权利要求8所述的甘氨酸的生产工艺,其特征在于,步骤(5)中离心出的滤液通过稀甲醇罐和稀甲醇泵进入精馏塔回收甲醇,精馏塔进料量为20~60m³/h,塔底温度控制在95~110℃,塔顶温度控制在60~70℃,得到浓甲醇。

10. 根据权利要求9所述的甘氨酸的生产工艺,其特征在于,精馏塔残液进入带真空的薄膜蒸发器浓缩,副产氯化铵产品,并浓缩得到的白水套用于步骤(4)混晶溶解步骤,薄膜蒸发器内物料温度50~100℃,真空度0.07~0.09Mpa,进料量300~500kg/h。

一种醇相法生产甘氨酸的工艺及装置

技术领域

[0001] 本发明公开了一种醇相法生产甘氨酸的装置及工艺,属于化工生产技术领域,特别是涉及醇相法合成甘氨酸及废水减量的新方法。

背景技术

[0002] 甘氨酸即氨基乙酸,作为一种重要的精细化工中间体和化工原料,广泛应用于农药草甘膦、医药、食品和饲料添加剂等领域。当前,国内甘氨酸工业化生产工艺仍然采用传统的以水为溶剂的氯乙酸氨解法,该方法存在以下问题:(1)生产成本低。催化剂乌洛托品不能回收;1吨甘氨酸需要消耗约6-7吨蒸汽;回收低附加值的氯化铵时对设备及管道要求较高,检修频次高,设备运行和维修费用较高。(2)收率低,难以突破85%。水相中体系碱性较强,氯乙酸转化为甘氨酸的转化率较低,约15%氯乙酸水解产生羟基乙酸;高温氨气不足时易产生亚氨基二乙酸 $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 和氨基三乙酸 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$ 等副产物。(3)环保风险无法完全消除。高温时存在氯化铵和催化剂乌洛托品分解,以及高温引起复杂化学反应等问题均会产生高氨氮、高COD的蒸发冷凝水和红色滤液。此外,低纯度氯化铵产品中存在危险废物(二氯乙酸铵、三氯乙酸铵、乌洛托品等),不符合国家的相关法规,目前的处置方式存在法律风险。

[0003] 近几年环保高压态势下,虽然国内甘氨酸企业竭力优化水相法工艺,但仍不能从根本上解决工艺缺陷。氯乙酸法生产甘氨酸必须从工艺源头入手。当前,甘氨酸生产企业重心放在打通甘氨酸粗品生产新工艺技术,大部分停留在实验室阶段,比如,在醇相中,利用混合溶剂或有机胺实现甘氨酸和氯化铵分离技术,或利用卤素类新型配方试剂分离甘氨酸和氯化铵技术,等等。再者,在现行甘氨酸企业利润薄的环境下,甘氨酸企业无法完全放弃水相法装置,投资大资金建设新工艺装置,只能在现有装置上进行改造。

[0004] 公开号为CN109836344A的发明专利,提供了一种混合有机溶剂生产甘氨酸的方法,以乙二醇、丙二醇、二甲基乙酰胺、甲醇和乙醇配置的混合溶剂,加入催化剂乌洛托品后,投加氯乙酸通氨合成甘氨酸产品,甘氨酸滤液投加氯乙酸或氯乙酸铵副产氯化铵产品,有机溶剂循环使用。这种方法存在缺陷:(1)每次得到的副产氯化铵产量有限,影响到甘氨酸单釜生产的产量,为了单釜得到更多的氯化铵,有机溶剂需要冷冻降温,能耗比较大。(2)有机溶剂经过数次循环后,回收难度较大,需要采用膜分离、减压蒸馏和精馏相结合的方式回收有机溶剂;剩下有颜色的残液又要经过催化氧化处理才能加工成化肥原料。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种醇相法生产甘氨酸的装置和工艺,以甲醇为溶剂、乌洛托品为催化剂和液体或固体氯乙酸为初始原料,先通氨生产甘氨酸和氯化铵的混合晶体(以下均称为“混晶”),混晶是中间品(甘氨酸为六方晶系,氯化铵为八面体晶系),离心出混晶后的滤液反复套用于混晶的合成,再用纯水溶解混晶后用甲醇萃取出甘氨酸产品;离心出甘氨酸后的滤液进入精馏塔回收甲醇,精馏残液进入薄膜蒸发器浓缩直至水分蒸干直接

可副产氯化铵产品,薄膜蒸发器蒸出的水反复套用于混晶的溶解。该工艺的实施主要由甘氨酸合成釜、甘氨酸萃取釜、混晶滤液高位槽、离心机、混晶滤液接收罐、氯乙酸溶解釜、甲醇精馏塔、薄膜蒸发器等装置组成。本方法可大幅降低乌洛托品、液氨、蒸汽等单耗水平,进一步降低生产成本,无废水产生。

[0006] 为实现本发明的目的,本发明采取上述装置,包括以下设备及管线(见附图1):

一种醇相法生产甘氨酸的装置,氯乙酸溶解釜底部经管道连接至混晶合成釜,氯乙酸溶解釜上的进口连有甲醇管线,混晶合成釜上设置有氨气进入管;混晶合成釜与离心机连接;离心机分别与母液接收罐和稀甲醇罐连接;母液接收罐经母液泵与母液套用高位槽连接,母液套用高位槽与混晶合成釜连接。

[0007] 混晶合成釜上还设置有一级冷凝器、二级冷凝器及真空机组。混晶合成釜进口连接有氨气管线、真空管线和母液套用管线,混晶合成釜夹套接循环水管线,混晶合成釜底阀接离心机。离心机进口接混晶管线、甲醇管线、氮气管线、萃取液管线。

[0008] 一级冷凝器、二级冷凝器分别经管线与甲醇收集罐连接,甲醇接收罐经甲醇泵分别与离心机、氯乙酸溶解釜及萃取釜连接,萃取釜与离心机连接。萃取釜进口接纯水管线、甲醇管线和混晶投料管线。甲醇接收罐进口与一级冷凝器、二级冷凝器液相出口相连,甲醇接收罐进口还与放空管线、氮气管线和真空管线相连,甲醇接收罐上的真空管线与真空机组相连。

[0009] 稀甲醇罐经稀甲醇泵与甲醇精馏塔连接,甲醇精馏塔与薄膜蒸发器接。

[0010] 为实现本发明的另一目的是提供一种醇相法生成甘氨酸的工艺,主要步骤为(见附图1):

(1) 将氯乙酸加入到氯乙酸溶解釜中,加入溶剂甲醇,搅拌至其溶解;

(2) 将甲醇及乌洛托品加入到混晶合成釜中,搅拌至其溶解,升温(40~64.5℃)并向混晶合成釜中通氨气(pH=7.0~9.5),滴加氯乙酸的甲醇溶液,保温进行反应,保温时间为1~6h。

[0011] (3) 反应完成后,混晶合成釜中合成液通过离心机离心出混晶,并将该混晶投料至萃取釜中;离心滤液通过母液接收罐和母液泵转移至母液套用高位槽用于下批混晶合成,有效回收利用乌洛托品。

[0012] (4) 向萃取釜中的混晶中加入水(1500L水溶解步骤(3)的约1000~1300kg混晶),升温至30~50℃,充分搅拌直至完全溶解,接着依次向萃取釜中加入甲醇,甲醇总量为7500L~8000L左右,进行萃取,最终放料温度为28~35℃。

[0013] (5) 经萃取完成后萃取液通过离心机离心出甘氨酸,即完成甘氨酸的生产。

[0014] 步骤(2)中乌洛托品的浓度为0.05~0.5 kg/L,氨气的通入流量为200~250kg/h,通氨总量300~380kg左右,氯乙酸的甲醇溶液的通入流量为500~650L/h,其中,氯乙酸的甲醇的浓度为0.5~2kg/L。

[0015] 步骤(2)中反应液的pH值保持为7.0~9.5,每15min测一次pH,反应釜内温度控制为40~64.5℃,当氯乙酸的甲醇溶液滴加完,保温计时开始,保温时间1~6h。

[0016] 步骤(4)中萃取过程中,甲醇以200~300L/h、500~600L/h、7500~8000L/h逐级增速的方式加入甲醇(分别持续时间约15~20min、15~20min和60~90min),控制萃取釜中甲醇的浓度为75~82%;同时控制萃取过程中的温度为30~50℃。本发明的醇相法,是混晶生产工序

在高纯环境下,不涉及水。由于甲醇为价格较低的醇,将混晶中氯化铵和甘氨酸分开工业上一般采用甲醇,甘氨酸结晶过程与萃取过程中甲醇滴加速度有关,甲醇滴加速度过快容易产生颗粒较小的甘氨酸。

[0017] 步骤(5)中离心出的滤液通过稀甲醇罐和稀甲醇泵进入精馏塔回收甲醇,精馏塔进料量为20~60m³/h,塔底温度控制在95~110℃,塔顶温度控制在60~70℃,得到浓甲醇。

[0018] 精馏塔残液进入带真空的薄膜蒸发器浓缩,副产氯化铵产品,并浓缩得到的白水套用于步骤(4)混晶溶解步骤,薄膜蒸发器内物料温度50~100℃,真空度0.07~0.09Mpa,进料量300~500kg/h。

[0019] 本发明一种醇相法生产甘氨酸的工艺及装置,具有以下有益效果:

(1)相比于水作溶剂,以高醇甲醇(≥99%)为溶剂合成混晶,氯乙酸在氨解过程中转化率较高(转化率≥98%,当前行业内传统水相法工艺转化率低于90%),母液可以反复套用。

[0020] (2)各项原材料单耗会大幅下降,催化剂乌洛托品可完全回收后回用于下批混晶合成。

[0021] (3)精馏母液不含乌洛托品,母液在精馏回收甲醇、双效回收氯化铵以及薄膜蒸发器回收氯化铵过程中没有复杂反应发生,最终几乎无废液产生(俗称“红水”),环保效益显著。

[0022] (4)与传统水相法工艺相比,工业化生产成本会降低500-800元/吨甘氨酸,经济效益显著。

[0023] 本发明的主要创新点:低温、无水环境(高纯甲醇、无水氯乙酸)和反复套用混晶滤液(含乌洛托品)合成混晶的思路,混晶的平均收率超过98%,通过甲醇萃取生产甘氨酸的平均收率超过92%。

附图说明

[0024] 图1为醇相法合成甘氨酸装置的工艺流程图。其中,1. 混晶合成釜,2. 萃取釜,3. 母液套用高位槽,4. 氯乙酸溶解釜,5. 离心机,6. 母液接收罐,7. 母液泵,8. 稀甲醇罐,9. 稀甲醇泵,10. 一级冷凝器,11. 二级冷凝器,12. 甲醇接收罐,13. 甲醇泵,14. 真空机组,15. 甲醇精馏塔,16. 薄膜蒸发器。

具体实施方式

[0025] 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:

实施例1

一种醇相法生产甘氨酸的装置,氯乙酸溶解釜4进口连甲醇管线,氯乙酸溶解釜4底阀至混晶合成釜1;混晶合成釜1进口连氨气管线、真空管线和母液套用管线,混晶合成釜1夹套接循环水管线,混晶合成釜底阀接离心机;离心机5进口接混晶管线、甲醇管线、氮气管线、萃取液管线,离心机母液放料口接母液接收罐6和稀甲醇罐8;母液接收罐6底阀管线通过母液泵与母液套用高位槽3连接;稀甲醇罐8通过稀甲醇泵9与甲醇精馏塔15连接,甲醇精馏塔15底部与薄膜蒸发器16连接;萃取釜2进口接纯水管线、甲醇管线和混晶投料管线。混晶合成釜1上的真空管线,依次接一级冷凝器10、二级冷凝器11和真空机组14;甲醇接收罐12进口与一级冷凝器10、二级冷凝器液11相出口相连,甲醇接收罐12进口还与放空管线、氮

气管线和真空管线相连,甲醇接收罐上的真空管线与真空机组相连。

[0026] 实施例2

在K2000L氯乙酸溶解釜中,用1000L甲醇溶解1000kg固体氯乙酸(95.7%),充分搅拌。在K8000L混晶合成釜中用2000L甲醇溶解400kg乌洛托品,充分搅拌,并升温至45℃。以200kg/h向混晶合成釜中通氨气,同时以600L/h向混晶合成釜中滴加氯乙酸的甲醇溶液,每15min测一次pH,整个反应过程中维持pH=7.5,通过混晶合成釜内盘管和夹套控制釜内温度50℃,通氨总量340kg左右。当氯乙酸的甲醇溶液滴加完,保温计时开始,保温时间4h。混晶合成釜中合成液通过离心机离心出混晶,离心滤液通过母液接收罐和母液泵转移至母液套用高位槽用于下批混晶合成,有效回收利用乌洛托品。在萃取釜中用1500L水溶解混晶,升温至50℃,充分搅拌直至完全溶解。接着以300L/h、600L/h、7500L/h逐级增速滴加的方式((分别持续时间约15min、15min和60min))向萃取釜中加入甲醇,甲醇滴加甲醇总量为7500L左右,保证萃取釜中甲醇浓度约为80%,最终放料温度为30℃。萃取釜中萃取液通过离心机离心出甘氨酸粗品,经过甲醇洗涤、过滤、干燥后,得到主含量98.6%、氯离子含量0.32%的甘氨酸721kg,甘氨酸收率94.9%。

[0027] 按照上述操作循环套用混晶滤液10次,甘氨酸平均主含量98.4%,氯离子平均含量0.28%,甘氨酸平均收率95.4%。

[0028] 循环10次的萃取滤液一起通过稀甲醇罐和稀甲醇泵进入精馏塔回收甲醇,精馏塔进料量为20m³/h,塔底温度控制在110℃,塔顶温度控制在65℃,得到浓甲醇。精馏塔残液进入带真空的薄膜蒸发器浓缩,薄膜蒸发器内物料温度80℃,真空度0.08Mpa,进料量300~500kg/h,最终产出副产氯化铵5651kg,氮含量25.5%。

[0029] 实施例3

在K2000L氯乙酸溶解釜中,用1000L甲醇溶解1000kg固体氯乙酸(95.1%),充分搅拌。在K8000L混晶合成釜中用2000L甲醇溶解300kg乌洛托品,充分搅拌,并升温至45℃。以200kg/h向混晶合成釜中通氨气,同时以600L/h向混晶合成釜中滴加氯乙酸的甲醇溶液,每15min测一次pH,整个反应过程中维持pH=7.5,通过混晶合成釜内盘管和夹套控制釜内温度60℃,通氨总量340kg左右。当氯乙酸的甲醇溶液滴加完,保温计时开始,保温时间3h。混晶合成釜中合成液通过离心机离心出混晶,离心滤液通过母液接收罐和母液泵转移至母液套用高位槽用于下批混晶合成,有效回收利用乌洛托品。在萃取釜中用1500L水溶解混晶,升温至60℃,充分搅拌直至完全溶解。接着以300L/h、600L/h、7500L/h逐级增速滴加的方式((分别持续时间约15min、15min和60min))向萃取釜中加入甲醇,甲醇总量为8000L左右,保证萃取釜中甲醇浓度约为85%,最终放料温度为30℃。萃取釜中萃取液通过离心机离心出甘氨酸粗品,经过甲醇洗涤、过滤、干燥后,得到主含量98.1%、氯离子含量0.57%的甘氨酸702kg,甘氨酸收率94.9%。

[0030] 按照上述操作循环套用混晶滤液10次,甘氨酸平均主含量98.3%,氯离子平均含量0.50%,甘氨酸平均收率93.4%。

[0031] 循环10次的萃取滤液一起通过稀甲醇罐和稀甲醇泵进入精馏塔回收甲醇,精馏塔进料量为20m³/h,塔底温度控制在110℃,塔顶温度控制在65℃,得到浓甲醇。精馏塔残液进入带真空的薄膜蒸发器浓缩,薄膜蒸发器内物料温度80℃,真空度0.08Mpa,进料量300~500kg/h,最终产出副产氯化铵5260kg,氮含量24.9%。

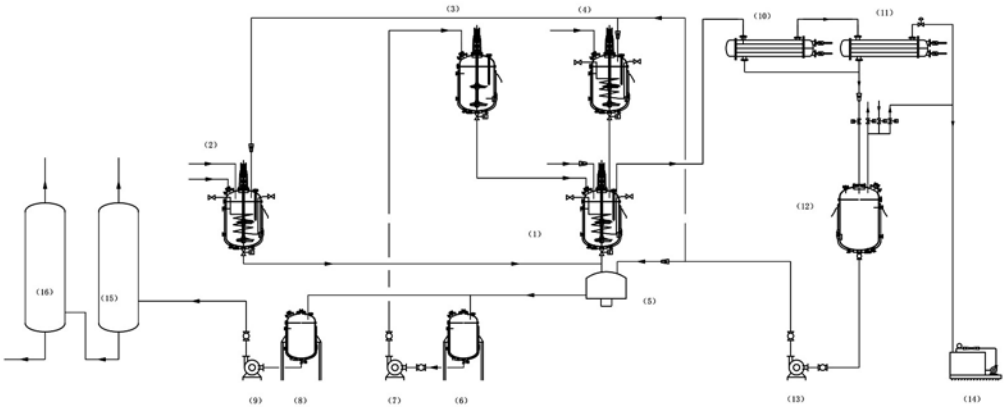


图1