

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510135493.0

[51] Int. Cl.

C07C 227/40 (2006.01)

C07C 229/08 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月4日

[11] 公开号 CN 1990460A

[22] 申请日 2005.12.31

[21] 申请号 200510135493.0

[71] 申请人 重庆三峡英力化工有限公司

地址 400051 重庆市长寿区三峡路6号重庆  
(长寿)化工园区

[72] 发明人 谢增勇 罗志刚 杨立雯 田金平  
郭钰来 黄仁才 顾爱宏 尹应武  
石春光

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

甘氨酸结晶母液的综合处理

[57] 摘要

本发明通过三种方式很好的解决了甘氨酸结晶母液处理的难题。1. 通过离子交换树脂将母液中各组分予以分离。2. 通过调节母液酸度使母液中各组分成盐析出, 从而有效分离予以回收利用。3. 通过化学反应将母液中的甘氨酸全部转化为亚氨基二乙酸, 再通过结晶方式予以分离。这项发明很好的解决了甘氨酸生产中的环保问题, 母液得到有效综合利用, 创造了社会效益和经济效益。

1、一种处理甘氨酸母液新工艺的方法，该方法包括如下步骤：

1)调节母液的 pH 值，通过阴、阳离子交换树脂进行吸附，从而将甘氨酸与亚氨基二乙酸有效分离，甘氨酸可作为产品回收，亚氨基二乙酸作为副产品用于制备相关衍生物。

2)根据母液中甘氨酸与亚氨基二乙酸所占比例的不同加入一定量的无机酸，根据亚氨基二乙酸无机酸盐与甘氨酸无机酸盐在不同酸度体系中的溶解度差异，结晶分离出甘氨酸无机酸盐或亚氨基二乙酸无机酸盐，这可直接用于制备相关衍生物，剩余母液经处理后可直接套用回甘氨酸制备工序中，从而整个甘氨酸碱解工艺流程完全闭合循环，无废水排放。

3)往母液中加入定量的无机盐制成盐，再加入氯乙酸将甘氨酸全部转化为亚氨基二乙酸，加入硫酸除去硫酸钙后，亚氨基二乙酸硫酸盐沉淀析出，这可作为副产品出售。

2、根据权利要求 1 的方法，其中，无机碱可以是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钙。

3、根据权利要求 1 的方法，其中，甘氨酸与亚氨基二乙酸总摩尔数：无机碱为 1: 1-5。

4、根据权利要求 1 的方法，其中，反应温度为 10-100℃。

5、根据权利要求 1 的方法，其中，甘氨酸与氯乙酸摩尔比为 1: 0.5-2。

6、根据权利要求 1 的方法，其中，无机酸可以是硫酸、盐酸、磷酸、碳酸、路易斯酸等。

## 甘氨酸结晶母液的综合处理

### 技术领域

本发明涉及甘氨酸的合成，特别是甘氨酸合成中结晶母液的处理工艺。

### 背景技术

甘氨酸是化工、医药、农药等工业的重要原料，具有广泛的用途。目前，有多种方法生产甘氨酸，其中， $\alpha$ -卤代酸法是国内主要的工业化生产方法，它是以氯乙酸、氨气为原料，在催化剂乌洛托品（六亚甲基四胺）存在下于溶剂相中反应。采用 $\alpha$ -卤代酸法，溶剂相可以是水相，但此水相法生产甘氨酸的方法有诸多的缺陷，例如存在催化剂不能回收，消耗量大，催化效率低，未反应完的原料不能回用，且由于体系碱性强和含水等原因，易生成水解物羟基乙酸，造成浪费，污染环境；反应中产生的氯化铵等无机盐分离困难，后处理难度大，合成反应终点判断困难等等。另外，文献中还报道了溶剂为醇相的制备甘氨酸的方法，但它仍存在反应时间较长，且反应不好控制，催化剂效率较低，经 NMR 检测，有 5%-7% 的两种副产物生成，所以仍存在收率较低的缺陷，且溶剂回收困难，溶剂消耗大等缺陷，不适合工业大生产。

近年来陆续有文献报道采用羟基乙腈、氨化物和二氧化碳反应制备甘氨酸的方法。此方法又可以大致分为以下三类：

1) 采用碱液进行后处理的方法，参见例如 JP-A-06-065168、JP-A-05-320106、JP-A-53-031616、US5225592A、JP-A-02-250854、W092/06069、JP-A-53-028115、CN1107139A。但这些专利文献所述工艺存在产品中副产物高，产品和无机盐相互夹带严重，并且成品颜色较深，脱色困难，因此产品质量难以达到用户要求。

2) 采用酸液进行后处理的方法，例如 JP-A-2-286651、JP-A-04-066559、JP-A-02-306946、JP-A-53-028116、US2384816A。采用无机酸或有机酸衍生物进行水解时，中和一般采用碱金属水溶液

如氢氧化钠或氢氧化钾进行中和，同样存在产品纯度低，无机盐夹带、三废处理难的问题，并且得到的产品色泽较深。

3) 采用强碱阴离子树脂进行后处理的方法，例如 JP-A-03-190851。此方法反应收率和甘氨酸的纯度不理想。上述方法采用氨气进行反应，需要在高温高压的条件下进行，反应条件苛刻，设备投资大，且无机盐的分离问题尚未得到有效解决。

针对现有技术的不足，本发明者进行了深入的研究，发明了直接用羟基乙腈与过量的氨进行间歇或连续化反应，高收率，高选择性获得氨基乙腈的工业方法，所得的氨解液在本发明所确定的工艺条件下可以高转化率，高选择性地获得甘氨酸，特别是有效解决了甘氨酸结晶母液的处理，减少物耗能耗，清洁生产，三废资源化，提高了产品的收率和品质。

### 发明内容

对于甘氨酸生产新工艺已有发明专利进行详述。

本发明的目的是提供有效处理甘氨酸结晶母液的方法，循环利用，降低物耗能耗，完善清洁生产工艺。

甘氨酸结晶母液中主要含甘氨酸、亚氨基二乙酸和少量无机盐。而现有工艺尚不能高效、清洁地处理这些母液，直接焚烧或排放将造成严重的环保压力。

本发明者经过反复研究，提供了三种有效处理该母液的途径。

1) 调节母液的 pH 值，通过阴、阳离子交换树脂进行吸附，从而将甘氨酸与亚氨基二乙酸有效分离，甘氨酸可作为产品回收，亚氨基二乙酸作为副产品用于制备相关衍生物。

2) 根据母液中甘氨酸与亚氨基二乙酸所占比例的不同加入一定量的无机酸，根据亚氨基二乙酸无机酸盐与甘氨酸无机酸盐在不同酸度体系中的溶解度差异，结晶分离出甘氨酸无机酸盐或亚氨基二乙酸无机酸盐，这可直接用于制备相关衍生物，剩余母液经处理后可直接套用回甘氨酸制备工序中，从而整个甘氨酸碱解工艺流程完全闭合循环，

无废水排放。

3) 往母液中加入定量的无机碱制成盐，再加入氯乙酸将甘氨酸全部转化为亚氨基二乙酸，加入硫酸除去硫酸钙后，亚氨基二乙酸硫酸盐沉淀析出，这可作为副产品出售。

本发明方法可以采用例如如下具体实施方案：

1. 使用阴、阳离子交换树脂处理母液。

1.1 使用强酸性阳离子交换树脂。

将甘氨酸母液调节 pH 值至 1-5，优选为 1.5-3.0。将强酸性阳离子交换树脂经过活化处理后装柱。根据甘氨酸母液中  $\alpha$ -H(甘氨酸与亚氨基二乙酸一起以甘氨酸分子量计)的含量，将甘氨酸母液按照强酸性阳离子交换树脂的离子交换总量的 10-100%，优选为 50-90%，载入交换柱。过程中用蒸馏水冲洗至流出液呈中性，收集此过程中的流出液，浓缩得到亚氨基二乙酸。然后用浓度为 1-20%的稀氨水，优选浓度为 3-10%，冲洗阳离子交换柱，收集此部分洗脱液，浓缩得到甘氨酸。阳离子交换树脂用 5-10%的稀盐酸浸泡再生后可重复使用。

1.2 使用强碱性阴离子交换树脂。

将甘氨酸母液调节 pH 值至 3-10，优选为 4-8。将强碱性阴离子交换树脂经过活化处理后装柱。根据甘氨酸母液中  $\alpha$ -H(甘氨酸与亚氨基二乙酸一起以甘氨酸分子量计)的含量，将甘氨酸母液按照强碱性阴离子交换树脂的离子交换总量的 10-100%，优选为 50-90%，载入交换柱。过程中用蒸馏水冲洗至流出液呈中性，收集此过程中的流出液，浓缩得到甘氨酸。然后用浓度为 1-20%的稀盐酸，优选浓度为 3-10%，冲洗阴离子交换柱，收集此部分洗脱液，浓缩得到亚氨基二乙酸。阴离子交换树脂用 5-10%的氢氧化钠溶液浸泡再生后可重复使用。

2. 往甘氨酸母液中加入一定量的无机酸，使甘氨酸或亚氨基二乙酸的无机酸盐结晶析出。

根据甘氨酸母液中  $\alpha$ -H(甘氨酸与亚氨基二乙酸一起以甘氨酸分子量计)的量，加入无机酸，这些酸可以是硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、

碳酸、路易斯酸等，优选为硫酸、盐酸。无机酸与  $\alpha$ -H 的摩尔比为 0.5-10: 1，优选为 0.5-4.0: 1。加入无机酸后在常温下搅拌，当甘氨酸母液中甘氨酸与亚氨基二乙酸的摩尔比  $\geq 4$  时，甘氨酸无机酸盐结晶析出，过滤予以回收套用。剩余母液中主含亚氨基二乙酸无机酸盐，这可以直接用于制备双甘膦等衍生物。当甘氨酸母液中甘氨酸与亚氨基二乙酸的摩尔比  $< 3$  时，亚氨基二乙酸无机酸盐结晶析出，过滤，这可以作为副产品用于制备相关衍生物。滤液为甘氨酸无机酸盐溶液，可以直接套用回甘氨酸制备工艺中的中和工序。至此甘氨酸碱解工艺全程闭路循环，没有废液排放，完全达到清洁生产的目标。

3. 通过化学反应将甘氨酸母液中的甘氨酸转化为亚氨基二乙酸，达到母液处理的目的。

根据母液中的甘氨酸与亚氨基二乙酸的量，加入无机碱，无机碱可以是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、氧化钙、氢氧化钙等，优化为氢氧化钠、氢氧化钙。甘氨酸与亚氨基二乙酸总摩尔数：无机碱 = 1: 1-5，优化为 1: 1.5-3.5。控制反应温度在 10-100℃，优化为 20-60℃。加入氯乙酸，甘氨酸与氯乙酸摩尔比为 1: 0.5-2，优化为 1: 0.9-1.5，在 10-60℃ 反应 24h，优化反应温度为 20-40℃。用无机酸中和反应液 pH 值至 0.5-3.0，优化为 0.5-2.0，过程中控制温度在 10-80℃，优化为 20-50℃。无机酸可以是硫酸、盐酸、磷酸、碳酸、路易斯酸等，优化为硫酸、盐酸。结晶除去反应得到的无机盐，滤液浓缩得到亚氨基二乙酸无机酸盐，此产品可直接用于制备相关衍生物。

本发明方法具有如下优点：

其一，提供了多种有效处理甘氨酸结晶母液的方法，完善了生产工艺，提高了生产附加值。

其二，使用阴、阳离子交换树脂处理母液，基本没有其它化工原料的投入，成本低廉，操作简便。使用加酸成盐的方式处理母液，工艺简单，高效，原材料成本低廉，回收率高，没有废弃物料排放的问题，清洁环保，且有效回收甘氨酸，得到具有更高价值的副产亚氨基

二乙酸无机酸盐，具有极高的经济效益和环保效益。通过化学反应将母液中的甘氨酸转变为亚氨基二乙酸的处理方法，使得废弃的甘氨酸母液创造出经济价值较高的亚氨基二乙酸，工艺简便，条件易于控制，得率高。

其三，以上这些处理方法都很好的解决了一个原子收率的问题，使得甘氨酸合成工艺真正做到了绿色清洁生产，具有极高的环保效益和经济效益。

其四，以上工艺简单，操作简便，设备投入少，附加值高，完全符合工业化大生产的需求。

### 具体实施例

本发明可用下文中的非限定性实施例作进一步的说明。

#### 实施例 1 使用强酸性阳离子交换树脂处理母液

将用稀盐酸处理过的 100mL 强酸性阳离子交换树脂(732#, 交换量 1.1-1.5mmol.L-)装入交换柱,用蒸馏水淋洗至洗出液呈中性且无氯离子为止。母液 40g( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%),用硫酸将 pH 值调节至 2,上柱,用 150mL 蒸馏水洗脱,收集洗脱液浓缩得到亚氨基二乙酸 4.5g(含量 98.6%),回收率 89.4%。再用 100mL3% 氨水洗脱离子交换柱,收集洗脱液,浓缩得到甘氨酸 6g(含量 99%),回收率 88%。阳离子交换树脂用稀盐酸浸泡再生后可重复使用。

#### 实施例 2 使用强碱性阴离子交换树脂处理母液

将用氢氧化钠稀溶液处理过的 100mL 强碱性阴离子交换树脂(717#, 交换量 0.3-0.35mmol.L-)装入交换柱,用蒸馏水淋洗至洗出液呈中性且无氯离子为止。母液 15g( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%),用氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 8,上柱,用 150mL 蒸馏水洗脱,收集洗脱液浓缩得到甘氨酸 2.0g(含量 98.5%),回收率 78%。再用 100mL5% 盐酸洗脱离子交换柱,收集洗脱液,浓缩得到亚氨基二乙酸 1.5g(含量 98.0%),回收率 80%。阴离子交换树脂用稀氢氧化钠

溶液浸泡再生后可重复使用。

### 实施例 3 加酸处理甘氨酸结晶母液

称取甘氨酸结晶母液 500g ( $\alpha$ -H: 20.71%, Gly: 17.32%, IDA: 6.02%) 置于 1000mL 带搅拌、温度计的四口瓶中, 于室温 (20-25℃) 下加入 98%硫酸 80g, 搅拌析出晶体, 过滤干燥称重 135g (Gly. 1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量 99%), 甘氨酸 (Gly) 回收率 94.3%, 该盐可以直接套用回甘氨酸碱解工艺中的中和工序。滤液中主要成分为亚氨基二乙酸硫酸盐, 这可直接用于制备相关衍生物, 对最终产品品质没有影响。

### 实施例 4 加酸处理甘氨酸结晶母液

称取甘氨酸结晶母液 500g ( $\alpha$ -H: 20.71%, Gly: 17.32%, IDA: 6.02%) 置于 1000mL 带搅拌、温度计的四口瓶中, 于室温 (20-25℃) 下加入 31%盐酸 170g, 搅拌析出晶体, 过滤干燥称重 120g (Gly. HCl 含量 99%), 甘氨酸 (Gly) 回收率 92.3%, 该盐可以直接套用回甘氨酸碱解工艺中的中和工序。滤液中主要成分为亚氨基二乙酸盐酸盐, 这可直接用于制备相关衍生物, 对最终产品品质没有影响。

### 实施例 5 加酸处理甘氨酸结晶母液

称取甘氨酸结晶母液 500g ( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%) 置于 1000mL 带搅拌、温度计的四口瓶中, 于室温 (20-25℃) 下加入 98%硫酸 120g, 搅拌析出晶体, 过滤干燥称重 80g (IDA. 1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量 99%), 亚氨基二乙酸 (IDA) 回收率 94%, 该盐可以直接用于制备双甘膦产品。滤液中主要成分为甘氨酸, 可直接与甘氨酸碱解工艺中的中和工序配合套用, 对主产品甘氨酸品质没有影响。甘氨酸回收率 100%。

### 实施例 6 加酸处理甘氨酸结晶母液

称取甘氨酸结晶母液 500 g ( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%) 置于 1000mL 带搅拌、温度计和回流冷凝器的四口瓶中, 于室温 (20-25℃) 下加入 31%盐酸 250g, 搅拌, 并减压加热 (-0.09Mpa, 60℃) 浓缩出水 120g, 降温析出晶体, 过滤干燥称重 75g (IDA. HCl 含量 99%),

亚氨基二乙酸 (IDA) 回收率 94%，该盐可以直接用于制备双甘膦产品。滤液中主要成分为甘氨酸，可直接与甘氨酸碱解工艺中的中和工序配合套用，对主产品甘氨酸品质没有影响。甘氨酸回收率 100%。

#### 实施例 7 使用氢氧化钙制备亚氨基二乙酸的工艺处理母液

称取甘氨酸结晶母液 500 g ( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%) 置于 1000mL 带搅拌、温度计和回流冷凝器的三口瓶中，加入 200g 氢氧化钙，加热减压抽出氨气，分批加入 120g 氯乙酸，保持 25 - 30℃ 继续搅拌 24 小时后，用 50% 硫酸调 PH 值至 0.5，过滤出硫酸钙固体，该固体打浆水洗后过滤得硫酸钙 500g，水洗液与前一滤液合并，减压除水，浓缩析出晶体亚氨基二乙酸硫酸盐，370g (IDA 含量 50%)，甘氨酸转化率 85%，(IDA) 回收率 90%，该盐可以直接用于制备双甘膦产品。

#### 实施例 8 使用氢氧化钠制备亚氨基二乙酸的工艺处理母液

称取甘氨酸结晶母液 50 g ( $\alpha$ -H: 23.95%, Gly: 16.96%, IDA: 12.4%) 置于 100mL 带搅拌、温度计和回流冷凝器的三口瓶中，加入 6.2g 氢氧化钠，加热减压抽出氨气，滴加入 12g 用碳酸钠中和的氯乙酸钠溶液，保持 25 - 30℃ 继续搅拌 6 小时后，用 31% 盐酸调 PH 值至 0.8，减压除水，浓缩析出晶体亚氨基二乙酸盐酸盐，20g (IDA 含量 70%)，甘氨酸转化率 80%，(IDA) 回收率 90%，该盐可以直接用于制备双甘膦产品。