



(21) 申请号 202111502561.8

(22) 申请日 2021.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114149351 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(73) 专利权人 宁夏紫光天化蛋氨酸有限责任公司
地址 755099 宁夏回族自治区中卫市工业园区西云大道东侧

(72) 发明人 曹华伟 武永堂 张成 连许帅
刘帮林 陆荣 王晓庆 吴志强

(74) 专利代理机构 重庆百润洪知识产权代理有限公司 50219
专利代理师 刘立春

(51) Int.Cl.

C07C 319/28 (2006.01)

C07C 323/58 (2006.01)

B01D 21/02 (2006.01)

C01D 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112661682 A, 2021.04.16

CN 112694428 A, 2021.04.23

审查员 陈宁

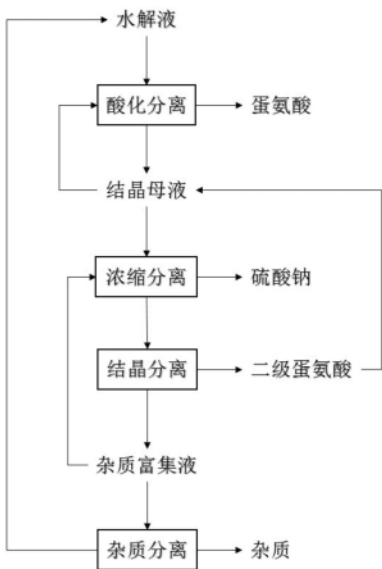
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备

(57) 摘要

本发明涉及蛋氨酸生产领域,具体涉及基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备。与现有技术相比,本发明的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备,针对乙内酰脲的氢氧化钠水解液,通过将硫酸钠溶液调节pH为碱性将氨排出,将蛋氨酸浓缩液调节pH为碱性将蛋氨酸衍生前体分解,通过萃取和气提将杂质提取为有益物质,从而对蛋氨酸生产中产生的蛋氨酸、硫酸钠、蛋氨酸衍生物、甲酸及油相杂质的分别处理,形成有益资源,环保、经济、安全,具有广泛的市场价值。



1. 基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

S1. 5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的钠水解液经硫酸酸化后分离为粗蛋氨酸和结晶母液;

S2. 粗蛋氨酸加入水进行混合打浆, 分离、干燥得到蛋氨酸, 打浆水返回S1, 与结晶母液合并;

S3. 调节结晶母液 $\text{pH} > 8.5$, 浓缩分离为硫酸钠和浓缩母液, 硫酸钠使用硫酸钠洗涤设备进行洗涤, 洗涤水返回S1与结晶母液合并;

S4. 浓缩母液酸化、结晶分离为二级蛋氨酸和杂质富集液;

S5. 二级蛋氨酸返回S1中, 用结晶母液洗涤形成二次母液, 抽取部分二次母液执行S3操作, 剩余的二次母液返回S1水解液的酸化;

S6. 将杂质富集液分为两部分, 第一部分杂质富集液返回S3中与结晶母液合并, 第二部分杂质富集液调酸后进行除杂处理。

2. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S1具体为: 5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的钠水解液使用硫酸调节 pH 为 $5 \sim 8$, 在 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 下, 保温 $10 \sim 100\text{min}$, 离心分离为粗蛋氨酸和结晶母液。

3. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S3具体为: 使用水解液调节结晶母液的 $\text{pH} > 8.5$, 在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 下, 浓缩至蛋氨酸含量 $> 7\% \text{wt}$ 时, 离心分离为硫酸钠和浓缩母液。

4. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S4具体为: 控制浓缩母液 pH 为 $6 \sim 10$, 在 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 下保温 $10 \sim 100\text{min}$, 分离为二级蛋氨酸和杂质富集液。

5. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S5中抽取的二次母液为二次母液总量的 $10 \sim 30\% \text{wt}$, 抽取的二次母液含所有蛋氨酸固体, 剩余二次母液中不含蛋氨酸固体。

6. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S6中第一部分杂质富集液与第二部分杂质富集液的质量比为 $3:1 \sim 7:1$ 。

7. 根据权利要求1所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S6中使用硫酸调节第二部分杂质富集液 $\text{pH} < 3$ 后, 进行除杂处理。

8. 根据权利要求1或7所述的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法, 其特征在于S6中除杂处理具体为: 使用蒸汽/二氧化碳进行汽提/气提, 含甲酸的气体使用碱液吸收后返回汽提/气提, 碱液浓缩制备甲酸盐; 除甲酸的杂质富集液采用分层或有机溶剂萃取分离油相和水相, 油相用钙氧化物调节 $\text{pH} > 10$, 可固化用作土壤调节剂或发酵后用于土壤调节剂; 水相返回S1用于水解液的酸化或返回S4用于调节浓缩液 pH 。

基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备

技术领域

[0001] 本发明涉及蛋氨酸生产领域,具体涉及基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备。

背景技术

[0002] D,L-蛋氨酸,在饲料中作为氨基酸类饲料添加剂,是一种动物生长促进剂,用于蛋白质的合成,可以提高饲料转换率、动物生长率和家禽产蛋率。它可促进禽畜生长、增加瘦肉量、缩短饲养周期,加有蛋氨酸的动物饲料能在短时间内帮助动物快速成长,节省大约40%的饲料。

[0003] 目前,D,L-蛋氨酸的生产方法主要包括化学合成法、生物发酵法、酶催化法,其中化学合成法最为常见。已知的蛋氨酸生产工艺为以3-甲硫基丙醛、氢氰酸、氨和二氧化碳为原料合成5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲,也可简称乙内酰脲或海因。海因经碱水解得到蛋氨酸盐和碳酸盐混合物的水解液,水解液酸化得到蛋氨酸和滤液,滤液含大量有用成分,处理后须返回循环;酸化介质和碱的不同决定了滤液返回环节的不同,滤液或返回乙内酰脲的水解或返回结晶步骤。

[0004] 乙内酰脲是蛋氨酸主流生产工艺的必经中间体,乙内酰脲水解可以使用碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸氢钾、碳酸氢钠等碱。蛋氨酸生产工艺流程较长,无论使用哪种碱对乙内酰脲进行水解,杂质的生成不可避免,包括甲酸、丙烯醛聚合衍生物、3-甲硫基丙醛聚合衍生物、蛋氨酸羟基类似物、蛋氨酸衍生前体及多羧酸杂质等,这些杂质与蛋氨酸结构有类似:或者碳链或者氨基或者羧基,所以大部分杂质与蛋氨酸具有类似相似相溶的效应,难以与蛋氨酸较彻底分离,在循环的过程中会导致提取的蛋氨酸质量下降甚至影响反应的收率,所以杂质的分离是一项必须的操作。

[0005] 公开专利CN106748932A对蛋氨酸和碳酸氢盐的混合溶液使用微孔膜过滤器除去聚合物,再使用阳离子交换树脂将混合物分离为蛋氨酸溶液和硫酸盐溶液,对蛋氨酸溶液使用电渗析或汽提/或阴离子交换树脂分离甲酸。首先,结晶母液的杂质并不富集,直接用阳离子树脂将碱性钾变为中性钾是一种浪费;其次,结晶母液中的杂质仍属于小分子且有粘度,微孔膜过滤器很难过滤此部分杂质甚至发生阻塞。

[0006] 公开专利CN102796033B使用有机溶剂对水解液进行萃取,将部分杂质萃取至有机相,有机相蒸馏后循环使用,残液当废液处理。第一,皂化液中蛋氨酸盐、碳酸盐高浓度,有机溶剂混合部分皂化液,造成部分产品的浪费;第二,有机溶剂部分溶于皂化液,造成后续有机溶剂的累积;第三,皂化液低杂质比例,萃取效率低下,且此部分杂质基本为3-甲硫基丙醛聚合物与水相不互溶,且TPMA二聚物在制备5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲可以控制到很低的水平;第四,皂化液属于强碱性,羧基杂质更易溶于水相,有机萃取效果不明显,但是此杂质是主要成分之一。综合有机溶剂萃取皂化液仅仅能萃取皂化液中极少量的杂质,并且对甲酸的富集没有提出操作方案。

[0007] 公开专利CN110678445A使用电渗析去除蛋氨酸结晶母液中含1~5碳的阴离子。在工业生产可接受时间和能耗内,电渗析并不能较好的实现此目的;蛋氨酸会因为渗透压或和电势差进入阳极液,阳极液仍需要进一步的处理;再者结晶母液杂质富集,可能会对膜造成阻塞,最终导致电渗析效率差乃至崩溃。

[0008] CN401693082A指出蛋氨酸在加热中会产生二甲二硫醚、丙烯胺、3-甲硫基丙胺等杂质,但是并未提及加热时间、次数及温度。乙内酰脲水解过程中使用到了碱金属或碱土金属,酸化生成的盐和蛋氨酸混合物,因为两者含量和溶解度不同,在后续浓缩有倍数限制,这样不得不反复浓缩。为了减少浓缩次数,蛋氨酸从业者提出了如下方案。

[0009] CN107531621A中水解液先浓缩提取部分碳酸钠返回乙内酰脲的水解,再硫酸酸化提取蛋氨酸,这样可以减少水解碱性钠和硫酸的消耗同样也减少了硫酸钠的产生。但碳酸钠易溶于水,水解液先浓缩至高倍数再过滤并不是容易操作的事情,浓缩需要耗费大量的能源,对杂质处理也未提及。

[0010] CN104693082A中使用色谱分离技术对硫酸钠和蛋氨酸混合溶液进行分离,CN106432018A使用色谱分离技术对碳酸氢钾和蛋氨酸混合溶液进行分离。但存在以下缺陷:色谱分离技术需额外引入大量水,使蛋氨酸溶液浓度变低;色谱分离投资大,分离效率低,最主要的是对蛋氨酸制备中产生的杂质没有处理,这部分杂质(相对于热分解产生的杂质)才是需要重点处理的;再者色谱对碳酸氢盐和蛋氨酸的分离效果值得考虑。

[0011] CN109734637A、CN103922980A、CN103933861A、CN106432020B、CN104130169A、CN103922980A、CN105671587A中,使用双极膜将蛋氨酸与碳酸盐/碳酸氢盐混合溶液分离为蛋氨酸和碱液。但也存在以下缺陷:第一,蛋氨酸溶解度有限,须拿水稀释,分离的蛋氨酸溶液需要浓缩结晶或低温结晶;第二,混合液含不少杂质,对双极膜电子利用效率有影响且对膜本身寿命也有影响;第三,使用双极膜产生低浓度的碱仍需浓缩使用;第四,产生的二氧化碳为中性分子,导致溶液电阻增大,电渗析效率低下,用于主工艺流程设备投资大运行成本高。

[0012] CN1923807A、CN101602700A、CN101602701A、CN110536881A中水解液二氧化碳酸化提取蛋氨酸和母液,部分母液浓缩后加入低级醇分离蛋氨酸和碳酸钾的混合物返回乙内酰脲的水解,二次母液再处理后废弃。然而,低级醇的引入使得体系有残留回收也是问题。

[0013] 综上,处理可以分为提取杂质或提取蛋氨酸/盐两种思路,因为蛋氨酸和盐在水中较大的溶解度,提取杂质不失为可选方案,然而已知公开的专利仍存在如下问题:

[0014] (1) 对蛋氨酸生产中产生的杂质的处理并未明确提及;

[0015] (2) 为减少后续处理产生的小部分杂质对蛋氨酸和盐的分离使用高成本高耗能的设备技术;

[0016] (3) 对蛋氨酸结晶母液的处理,引入低级醇或凝聚剂;

[0017] (4) 对蛋氨酸结晶母液处理后仍需废弃一部分结晶母液,有益物质无法回收;

[0018] (5) 对部分结晶母液的废弃,使用有益资源处理为低价值物质,成本二次增加。

发明内容

[0019] 为解决背景技术中提到的问题,本发明的目的在于提供一种基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备,解决了氢氧化钠水解乙内酰脲后续的处理问题

及直接淋洗硫酸钠会造成水的大量引入、冲洗效率差的问题。

[0020] 基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法,关键在于包括以下步骤:

[0021] S1.5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的钠水解液经硫酸酸化后分离为粗蛋氨酸和结晶母液;

[0022] S2.粗蛋氨酸加入水进行混合打浆,分离、干燥得到蛋氨酸,打浆水返回S1,与结晶母液合并;

[0023] S3.调节结晶母液 $\text{pH}>8.5$,浓缩分离为硫酸钠和浓缩母液;硫酸钠使用硫酸钠洗涤设备进行洗涤,洗涤水返回S3与结晶母液合并调节 pH ;

[0024] S4.浓缩母液酸化、结晶分离为二级蛋氨酸和杂质富集液;

[0025] S5.二级蛋氨酸返回S2中,用S2的结晶母液洗涤形成二次母液,抽取部分二次母液执行S3操作,剩余的二次母液返回S1水解液的酸化;

[0026] S6.将杂质富集液分为两部分,第一部分杂质富集液返回S3与结晶母液合并,第二部分杂质富集液调酸后进行除杂处理。

[0027] 优选的,S1具体为:5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的钠水解液使用硫酸调节 pH 为5~8,在25~40℃下,保温10~100min,离心分离为粗蛋氨酸和结晶母液。

[0028] 优选的,S3具体为:使用水解液调节结晶母液的 $\text{pH}>8.5$,在60~120℃下,浓缩至蛋氨酸含量 $>7\% \text{wt}$ 时,离心分离为硫酸钠和浓缩母液。

[0029] 优选的,S4具体为:控制浓缩母液 pH 为6-10,在25~40℃下保温10~100min,分离为二级蛋氨酸和杂质富集液。

[0030] 优选的,S5中抽取的二次母液为二次母液总量的10-30%wt,抽取的二次母液含所有蛋氨酸固体,剩余二次母液中不含蛋氨酸固体。

[0031] 优选的,S6中第一部分杂质富集液与第二部分杂质富集液的质量比为3:1-7:1。

[0032] 优选的,S6中使用硫酸调节第二部分杂质富集液 $\text{pH}<3$ 后,进行除杂处理。

[0033] 优选的,S6中除杂处理具体为:使用蒸汽/二氧化碳进行汽提/气提,含甲酸的气体使用碱液吸收后返回汽提/气提,碱液浓缩制备甲酸盐;除甲酸的杂质富集液采用分层或有机溶剂萃取分离油相和水相,油相用钙氧化物调节 $\text{pH}>10$,可固化用作土壤调节剂或发酵后用于土壤调节剂;水相返回S1用于水解液的酸化或返回S4用于调节浓缩液 pH 。

[0034] 一种硫酸钠洗涤设备,关键在于:包括依次管道连接的洗涤罐、沉降罐、浓密罐及离心机;

[0035] 洗涤罐的上部与所述沉降罐的下部管道连通,洗涤罐的下部与所述沉降罐的上部溢流口管道连通;所述沉降罐的上部和下部之间设有回流管路,用于硫酸钠和洗涤水的分离;所述离心机的滤液出口与所述沉降罐的上部管道连接。

[0036] 优选的,所述回流管路上设有补水管和精密过滤器;

[0037] 优选的,沉降罐为圆柱形罐体,沉降罐底部为锥形;

[0038] 优选的,洗涤罐和浓密罐中设有搅拌装置;

[0039] 优选的,回流管路的循环入口位于沉降罐上层,循环出口位于沉降罐下层。

[0040] 有益效果:与现有技术相比,本发明的基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法和硫酸钠洗涤设备,针对乙内酰脲的氢氧化钠水解液,通过将硫酸钠溶液调节 pH 为碱性将氨排出,将蛋氨酸浓缩液调节 pH 为碱性将蛋氨酸衍生前体分解,通过萃取和气提将杂质

提取为有益物质,从而对蛋氨酸生产中产生的蛋氨酸、硫酸钠、蛋氨酸衍生物、甲酸及油相杂质的分别处理,形成有益资源,环保、经济、安全,具有广泛的市场价值。

附图说明

[0041] 图1为本发明的工艺流程图;

[0042] 图2为硫酸钠洗涤设备的结构示意图。

具体实施方式

[0043] 下面通过具体实施例对本发明进行具体描述,在此指出以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术熟练人员可以根据上述发明内容对本发明做出一些非本质的改进和调整。除特殊说明外,本发明所述份数均为重量份,所述百分比均为质量百分比,所述浓度为质量百分比浓度。

[0044] 实施例1硫酸钠洗涤设备

[0045] 如图2中所示,硫酸钠洗涤设备包括依次管道连接的洗涤罐1、沉降罐2、浓密罐3及离心机4;洗涤罐1的上部与所述沉降罐2的下部管道连通,洗涤罐1的下部与所述沉降罐2的上部溢流口管道连通;所述沉降罐2的上部和下部之间设有回流管路5,所述回流管路5上设有补水管6和精密过滤器7,所述补水管6的出水口位于所述精密过滤器7的进水口处;所述浓密罐3位于所述沉降罐2的正下方,所述离心机4的滤液出口连接出液管8,所述出液管8的一出口与所述沉降罐2的上部连通。

[0046] 实施例2基于硫酸直接酸化法的蛋氨酸优化制备方法

[0047] S1.5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的钠水解液使用硫酸调节pH为5~8,在25~40℃下,保温10~100min,离心分离为粗蛋氨酸和结晶母液;

[0048] S2.粗蛋氨酸使用水进行打浆再分离干燥,打浆水返回S1,与结晶母液合并;通过打浆的手段将包埋在蛋氨酸深处的硫酸钠洗出,再次分离干燥得到含量大于99wt%的蛋氨酸;硫酸钠使用硫酸钠洗涤设备进行洗涤,洗涤水返回S1与结晶母液合并;

[0049] S3.使用水解液调节结晶母液的pH>8.5,在60~120℃下,浓缩至蛋氨酸含量>7%wt时,离心分离为硫酸钠和浓缩母液;由于水解液中的氨不会完全脱除,会与硫酸生成硫酸铵导致后续的富集,当pH调节至8以上氨会随水蒸出,蒸出水用于含铵/氨溶液的配制或使用氢型磺酸或羧酸树脂吸附制备硫酸铵,并且由于5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲的水解并不会彻底,会以乙内酰脲为中间体生成多种衍生物如蛋氨酸脲、蛋氨酸酰胺、蛋氨酸脲酰胺和蛋氨酰蛋氨酸,这些衍生物在碱性条件下会继续分解为蛋氨酸,在结晶母液浓缩的同时尽量分解这些衍生物;在蛋氨酸生产中不可避免产生甲酸,结晶母液pH>8.5的情况下,甲酸不被蒸出,富集后再进行收集;

[0050] S4.控制浓缩母液pH为6-10,在25~40℃下保温10~100min,分离为二级蛋氨酸和杂质富集液;由于随着结晶母液的浓缩,5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲衍生物的不断分解,可能会导致浓缩液的pH>10,控制浓缩母液pH,有益于提取二级蛋氨酸;实际操作时,控制浓缩母液pH为6-10,进一步优选控制为6~9,再进一步优选为6~8.5;

[0051] S5.二级蛋氨酸返回S1中,用结晶母液洗涤形成二次母液,叶滤机抽取二次母液总量的10-30%wt返回S1中与蛋氨酸溶液合并,这部分二次母液含所有固体,使用结晶母液对

二级蛋氨酸杂质进行溶出稀释处理进行清洗,降低杂质浓度,避免二级蛋氨酸直接返回蛋氨酸溶液引起杂质的回流,从而可能导致蛋氨酸质量不合格;实际操作时,抽取的二次母液可以为二次母液总量的10%wt、20%wt、30%wt;

[0052] S6.将杂质富集液分为两部分,第一部分杂质富集液返回S1中与结晶母液合并,第二部分杂质富集液使用硫酸调节pH<3后,使用蒸汽/二氧化碳进行汽提/气提,含甲酸的气体使用碱液吸收后返回汽提/气提,碱液浓缩制备甲酸盐;除甲酸的杂质富集液采用分层或有机溶剂萃取分离油相和水相,油相用钙氧化物调节pH>10,可固化用作土壤调节剂;有机溶剂使用碳链>5的醇类,水相返回S1用于水解液的酸化或返回S4用于调节杂质富集液pH;通过控制分流除杂比使系统保持正常运转,海因水解收率、蛋氨酸质量无明显下降,实际操作时,第一部分结晶母液与第二部分结晶母液的质量比可以为3:1、4:1、5:1、6:1、7:1。

[0053] 下面提供使用本发明提供的技术方案进行生产实践的具体实施例,依顺序进行实践操作,从而模拟出使用本发明进行工业连续生产的过程。

[0054] 实施例2-1

[0055] 取5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液经氢氧化钠水解的海因水解液100kg(其中蛋氨酸含量为14.7wt%、碱性钠含量为4.8wt%),使用95wt%的硫酸10.8kg调节pH为6.1,在34℃保温40min,离心得到蛋氨酸13.4kg和结晶母液94.1kg(蛋氨酸13.4kg与20kg水在35℃搅拌10min,再次分离蛋氨酸和打浆水21kg,蛋氨酸干燥后为白色粉末质量分数为99.6wt%,打浆水并入下次的结晶母液;将94.1kg结晶母液用9kg水解液调节pH至8.6,混合液在90℃进行浓缩,浓缩至蛋氨酸含量9.8wt%,离心分离9.3kg硫酸钠和35kg浓缩液(pH=10.3),硫酸钠使用实施例1的硫酸钠洗涤设备进行洗涤分离,干燥后含量大于99.9wt%,硫酸钠单次取出率为63.7%,待硫酸钠含量低于99.9wt%时,将硫酸钠洗涤水转入结晶母液,浓缩出水用于含氨/铵溶液的配制或使用氢型羧酸/磺酸树脂富集氨;将35kg浓缩液加入95wt%的硫酸0.9kg,调节pH为7.9,在35℃保温50min后分离为二级蛋氨酸2.4kg和杂质富集液30kg;取10kg杂质富集液分流,使用95wt%的硫酸调节pH为2.4,在60~100℃使用二氧化碳脱除甲酸,当pH稳定在2.7时甲酸脱除完毕,脱除甲酸后的分流杂质富集液将在40℃静置30min,分离为油相和水相,油相使用氧化钙调节pH为10.3后固化;剩余20kg杂质富集液返回结晶母液的浓缩。

[0056] 实施例2-2

[0057] 取5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液经氢氧化钠水解的海因水解液100kg(其中蛋氨酸含量为14.7wt%、碱性钠含量为4.8wt%),使用95wt%的硫酸10.8kg调节pH为6.1,在34℃保温40min,离心得到蛋氨酸14kg和结晶母液90kg;蛋氨酸14kg与20kg水在35℃搅拌10min,再次分离蛋氨酸和打浆水22kg,蛋氨酸干燥后为白色粉末质量分数为99.6wt%,打浆水并入下次的结晶母液;90kg结晶母液与实施例2-1的2.4kg二级蛋氨酸混合,抽出88kg结晶母液用于调节pH浓缩处理(未被抽出的4.4kg混合体系转入下一次水解液的酸化),88kg结晶母液加入实施例2-1中的打浆水21kg和实施例2-1中的杂质富集液20kg,再用10.6kg水解液调节pH至8.6。混合液在100℃进行浓缩,浓缩至蛋氨酸含量11wt%,离心分离为硫酸钠13.6kg和浓缩液42kg,硫酸钠使用实施例1的硫酸钠洗涤设备进行洗涤分离,干燥后含量大于99.9wt%,硫酸钠单次取出率为66.9%,待硫酸钠含量低于99.9wt%时硫酸钠洗涤水转入结晶母液,浓缩出水用于碳酸铵溶液的配制或使用氢型羧酸/磺酸树脂富集氨;

将42kg浓缩液加入95wt %的硫酸1.2kg,调节pH为7.7,在35℃保温50min后分离为二级蛋氨酸3.3kg和杂质富集液38kg;取11kg杂质富集液分流,使用95wt %的硫酸调节pH为2.2,在60~100℃使用二氧化碳脱除甲酸,当pH稳定在2.8时甲酸脱除完毕,脱除甲酸后的杂质富集液将在25℃静置30min,分离为油相和水相,油相使用氧化钙调节pH为10.7然后固化,水相用于后续水解液的酸化;剩余27kg杂质富集液母液返回结晶母液的浓缩。

[0058] 实施例2-3

[0059] 取5-(β -甲硫基乙基)乙内酰胺溶液经氢氧化钠水解的海因水解液100kg(蛋氨酸含量为14.7wt %、碱性钠含量为4.8wt %),加入实施例2-2中除杂的水相5.4kg,使用95wt %的硫酸调节pH为6.7,再补入实施例2-2未被抽出的混合物4.4kg混合20min,然后在36℃保温40min,离心得到蛋氨酸17.2kg和结晶母液91kg,蛋氨酸17.2kg与20kg水在35℃搅拌10min,再次分离蛋氨酸和打浆水23kg,蛋氨酸干燥后质量分数为99.6wt %,打浆水并入下次结晶母液;91kg结晶母液与实施例2-2的3.3kg二级蛋氨酸混合,抽出90kg结晶母液用于调节pH浓缩处理(未被抽出的4.3kg混合体系转入下一次水解液的酸化),90kg结晶母液加入实施例2-2中的打浆水22kg和实施例2-2中的杂质富集液27kg,再用13kg水解液调节pH至8.6;混合液在100℃进行浓缩,浓缩至蛋氨酸含量10.5wt %,离心分离为硫酸钠16kg和浓缩液44.7kg,硫酸钠使用实施例1的硫酸钠洗涤设备进行洗涤分离,干燥后含量大于99.9wt %,硫酸钠单次取出率为70.2%,待硫酸钠含量低于99.9wt %时硫酸钠洗涤水转入结晶母液,浓缩出水用于碳酸铵溶液的配制或使用氢型羧酸/磺酸树脂富集氨;将44.7kg浓缩液加入95wt %的硫酸1.5kg,调节pH为6.1,在35℃保温50min后分离为二级蛋氨酸3.8kg和杂质富集液41kg;

[0060] 将12kg杂质富集液加入95wt %的硫酸调节pH为2.2,在60~100℃使用二氧化碳脱除甲酸,当pH稳定在2.6时甲酸脱除完毕,脱除甲酸后的杂质富集液将在25℃静置30min,分离为油相和水相,油相使用氧化钙调节pH为11然后固化,水相用于后续水解液的酸化;剩余28kg杂质富集液母液返回结晶母液的浓缩。

[0061] 实施例2-4

[0062] 取5-(β -甲硫基乙基)乙内酰胺溶液经氢氧化钠水解的海因水解液100kg(蛋氨酸含量为14.7wt %、碱性钠含量为4.8wt %),加入实施例2-3中除杂的水相5.8kg,使用95wt %的硫酸调节pH为6.7,再补入实施例2-3未被抽出的混合物4.3kg混合20min,然后在36℃保温40min,离心得到蛋氨酸16.6kg和结晶母液100kg,蛋氨酸16.6kg与20kg水在35℃搅拌10min,再次分离蛋氨酸和打浆水19kg,蛋氨酸干燥后质量分数为99.8wt %,打浆水并入下次结晶母液;100kg结晶母液与实施例2-3的3.8kg二级蛋氨酸混合,抽出97kg结晶母液用于调节pH浓缩处理(未被抽出的6.8kg混合体系转入下一次水解液的酸化),97kg结晶母液加入实施例2-3中的打浆水23kg和实施例2-3中的杂质富集液28kg,再用9.7kg水解液调节pH至8.6;混合液在100℃进行浓缩,浓缩至蛋氨酸含量9.6wt %,离心分离为硫酸钠15.2kg和浓缩液47kg,硫酸钠使用实施例1的硫酸钠洗涤设备进行洗涤分离,干燥后含量大于99.9wt %,硫酸钠单次取出率为62.3%,待硫酸钠含量低于99.9wt %时硫酸钠洗涤水转入结晶母液,浓缩出水用于碳酸铵溶液的配制或使用氢型羧酸/磺酸树脂富集氨;将47kg浓缩液加入95wt %的硫酸0.9kg,调节pH为6.7,在40℃保温50min后分离为二级蛋氨酸3.5kg和杂质富集液44.5kg;

[0063] 将15kg杂质富集液加入95wt %的硫酸调节pH为2.1,在60~100℃使用二氧化碳脱除甲酸,当pH稳定在2.4时甲酸脱除完毕,脱除甲酸后的杂质富集液将在35℃静置30min,分离为油相和水相,油相使用氧化钙调节pH为9.9然后固化,水相用于后续水解液的酸化;剩余30kg杂质富集液母液返回结晶母液的浓缩。

[0064] 实施例2-5

[0065] 取5-(β -甲硫基乙基)乙内酰胺溶液经氢氧化钠水解的海因水解液100kg(蛋氨酸含量为14.7wt %、碱性钠含量为4.8wt %),加入实施例2-4中除杂的水相6.7kg,使用95wt %的硫酸调节pH为6.7,再补入实施例2-4未被抽出的混合物6.8kg混合20min,然后在36℃保温40min,离心得到蛋氨酸18kg和结晶母液103kg,蛋氨酸18kg与20kg水在35℃搅拌10min,再次分离蛋氨酸和打浆水21.7kg,蛋氨酸干燥后质量分数为99.8wt %,打浆水并入下次结晶母液;103kg结晶母液与实施例2-4的3.5kg二级蛋氨酸混合,抽出100kg结晶母液用于调节pH浓缩处理(未被抽出的6.5kg混合体系转入下一次水解液的酸化),100kg结晶母液加入实施例2-4中的打浆水19kg和实施例2-4中的杂质富集液30kg,再用11kg水解液调节pH至8.6;混合液在100℃进行浓缩,浓缩至蛋氨酸含量10.7wt %,离心分离为硫酸钠19kg和浓缩液45kg,硫酸钠使用实施例1的硫酸钠洗涤设备进行洗涤分离,干燥后含量大于99.9wt %,硫酸钠单次取出率为80%,待硫酸钠含量低于99.9wt %时硫酸钠洗涤水转入结晶母液,浓缩出水用于碳酸铵溶液的配制或使用氢型羧酸/磺酸树脂富集氨;将45kg浓缩液加入95wt %的硫酸1.2kg,调节pH为7.7,在35℃保温50min后分离为二级蛋氨酸4.4kg和杂质富集液42kg;

[0066] 将8kg浓缩液加入95wt %的硫酸调节pH为2.1,在60~100℃使用二氧化碳脱除甲酸,当pH稳定在2.4时甲酸脱除完毕,脱除甲酸后的杂质富集液将在30℃静置30min,分离为油相和水相,油相使用氧化钙调节pH为11然后固化,水相用于后续水解液的酸化;剩余34kg杂质富集液母液返回结晶母液的浓缩。

[0067] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

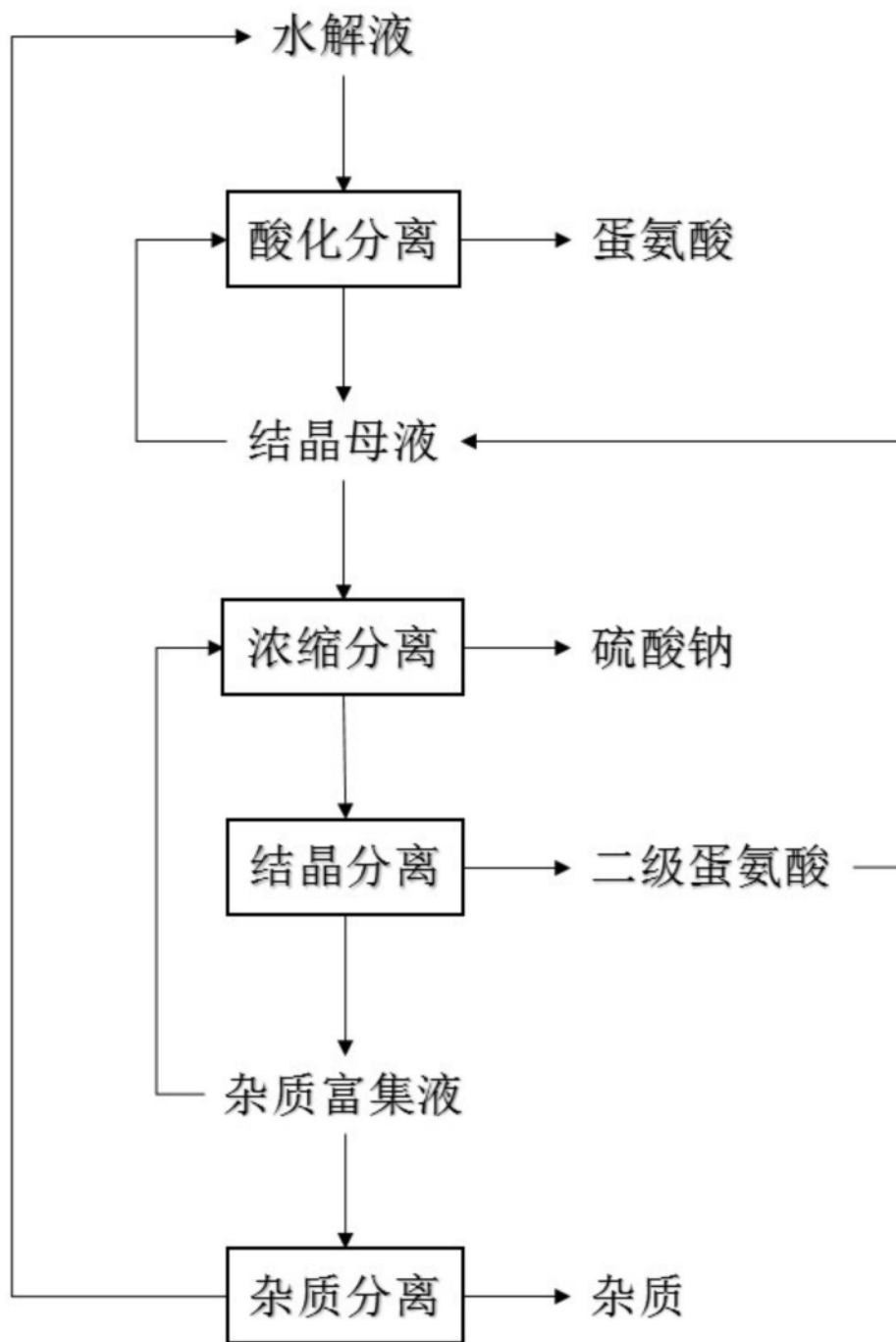


图1

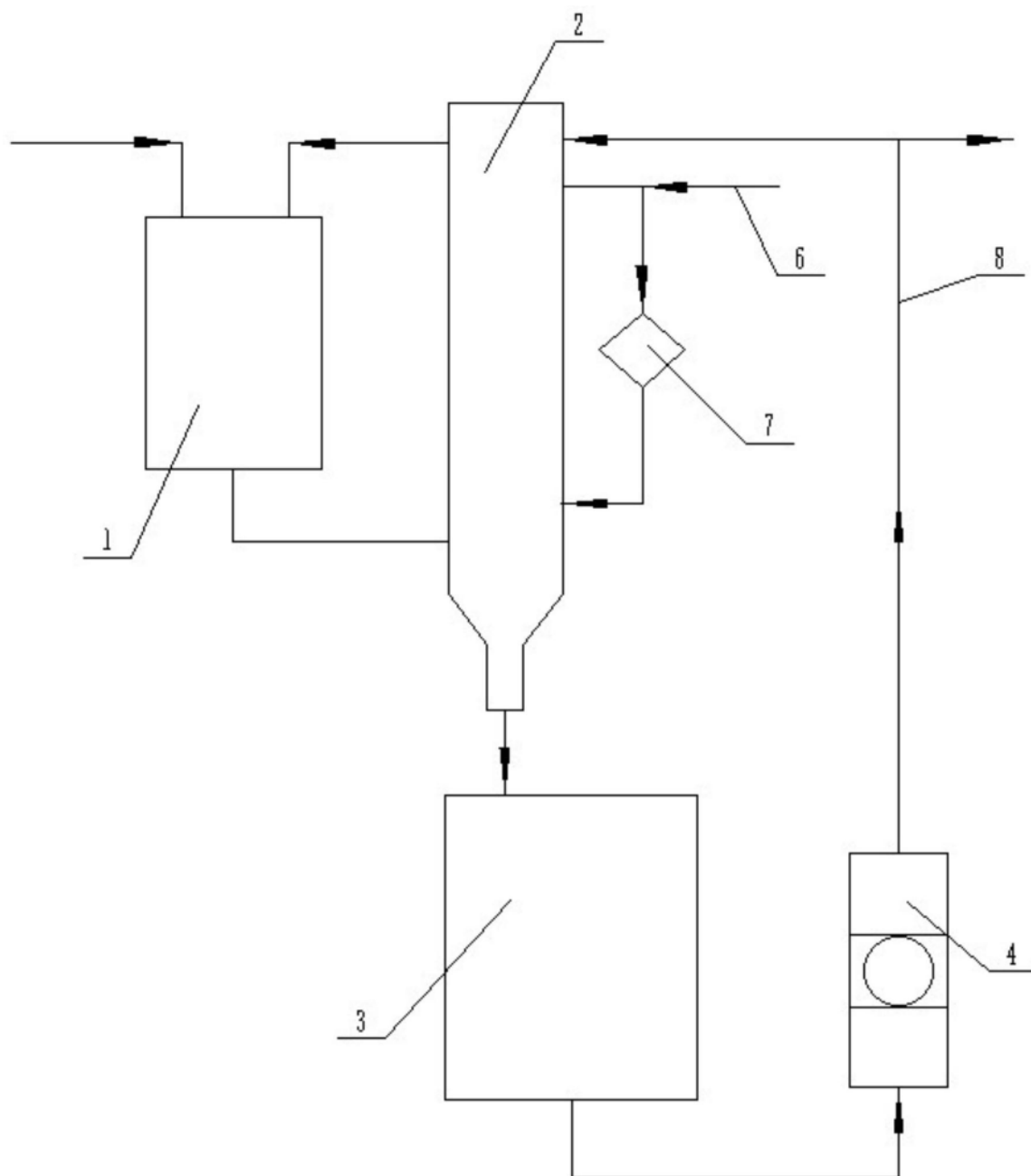


图2