



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105017111 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201510412094. 8

(22) 申请日 2015. 07. 14

(71) 申请人 重庆紫光化工股份有限公司

地址 402160 重庆市永川区化工路 426 号

(72) 发明人 吴传隆 韦异勇 王用贵 李欧

耿明刚 覃玉芳 金海琴

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 王贵君

(51) Int. Cl.

C07C 323/58(2006. 01)

C07C 319/20(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

蛋氨酸钠的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了蛋氨酸钠的制备方法,具体为蛋氨酸钠水溶液和蛋氨酸钠固体的制备方法,具体是以含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液为原料,然后加入氧化钙或者氢氧化钙水解,得到含有碳酸钙和氨的蛋氨酸钠水溶液;然后分离去除碳酸钙沉淀,分离碳酸钙沉淀的滤液继续排氨,得蛋氨酸钠水溶液;将蛋氨酸钠水溶液经浓缩,干燥即得蛋氨酸钠固体,本发明制得的蛋氨酸钠不含有碳酸钠或碳酸氢钠,纯度高,可实现连续化生产,适用于工业化大规模生产蛋氨酸钠。

1. 蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:以含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液为原料,加入氧化钙或者氢氧化钙水解,得到含有碳酸钙和氨的蛋氨酸钠水溶液;将含有碳酸钙和氨的蛋氨酸钠水溶液分离去碳酸钙沉淀,得蛋氨酸钠水溶液。

2. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔比为 1:0.4~1.5。

3. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述氧化钙或者氢氧化钙的添加摩尔量大于或等于 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔量之和。

4. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述氧化钙或者氢氧化钙水解条件是在温度为 120℃~200℃,压力为 0.2~3.0MPa 条件下水解 10~60 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述分离去碳酸钙沉淀后还包括排出滤液中的氨,使滤液中游离氨含量低于 50ppm。

6. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述排氨后还包括如下步骤,将排氨后的溶液通过离子交换去除残留的钙离子。

7. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液以 3-甲硫基丙醛、氰化钠和二氧化碳和氨为原料制得,pH 为 8.5~10.5。

8. 根据权利要求 1 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:分离去除碳酸钙沉淀后,收集碳酸钙沉淀,然后将碳酸钙沉淀进行煅烧,得到氧化钙,将得到的氧化钙循环至水解步骤。

9. 根据权利要求 1~8 任一项所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:将制得的蛋氨酸钠水溶液经浓缩、干燥,得蛋氨酸钠固体。

10. 根据权利要求 9 所述蛋氨酸钠的制备方法,其特征在于:所述浓缩为将蛋氨酸钠水溶液浓缩至蛋氨酸钠质量分数为 40%~60%;所述干燥为喷雾干燥。

## 蛋氨酸的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,具体涉及蛋氨酸钠水溶液和蛋氨酸钠固体的制备方法。

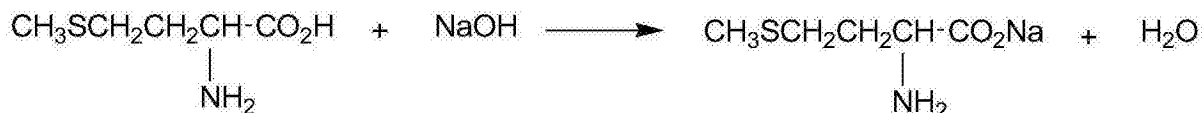
### 背景技术

[0002] 蛋氨酸,是构成蛋白质的基本单位之一,是必需氨基酸中唯一含有硫的氨基酸,除了参与动物体内甲基的转移、磷的代谢和肾上腺素、胆碱、肌酸的合成外,还是合成蛋白质和胱氨酸的原料。所以蛋氨酸、蛋氨酸盐水和替代物如蛋氨酸羟基类似物(MHA),特别是蛋氨酸钠(专利 DE3105009C)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。

[0003] 根据需要,蛋氨酸钠可以为固态形式,也可以为液体的形式。市售的蛋氨酸钠溶液的蛋氨酸浓度为40wt%,其生理价值等同于固态蛋氨酸。目前,主要有以下三种方法制备此类蛋氨酸钠溶液:

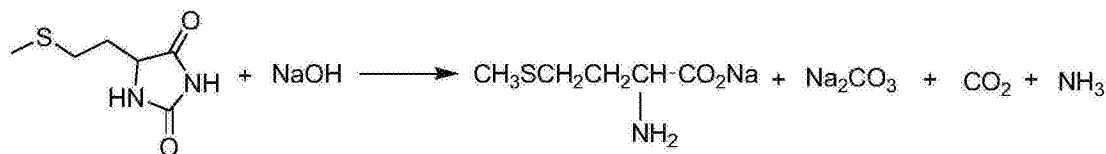
[0004] 方法1:分离的高纯度的蛋氨酸溶解于等当量的氢氧化钠水溶液中;

[0005]



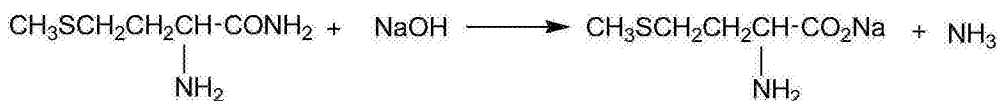
[0006] 方法2:5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液以氢氧化钠和/或者碳酸钠水解;

[0007]



[0008] 方法3:蛋氨酸酰胺的氢氧化钠和/或者碳酸钠水解;

[0009]



[0010] 虽然方法1给出了最纯的产物,但该方法制得的蛋氨酸钠溶液昂贵并最终比蛋氨酸本身的生产更加不经济,这主要归咎于较之固体蛋氨酸产物制备时的一个附加方法步骤;

[0011] 方法2中,5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲是采用公知的方法,利用常见的起始原料甲硫基丙醛和氰酸或者氰化钠,在氨和二氧化碳的存在下,通过直接合成来制备的,然后经过碳酸钠或者氢氧化钠水解,并且水解5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲需要加过量的碱,加碱的目的是为了完全水解5-(2-甲硫基乙基)-乙内酰脲,避免蛋氨酸二肽钠盐的生成,过量的碱最终形成碳酸钠留在蛋氨酸钠水溶液中,得到含有碳酸钠的蛋氨酸钠水溶液,该方法为了获得蛋氨酸钠水溶液或者蛋氨酸钠固体,首先必须除去蛋氨酸钠水溶液中的碳酸

钠（如专利 DE-OS3104997、US-PS4931987、CN1321979C、CN1184896C），并且经过纯化后的蛋氨酸钠中含有少量的碳酸钠，而影响其品质；

[0012] 方法 3 中，蛋氨酸酰胺的制备较为复杂，并且难以控制，通常以甲硫基丙醛、氢氰酸、氨为原料，即甲硫基丙醛与氢氰酸反应，制备得到 2-羟基-4-甲硫基丁腈，2-羟基-4-甲硫基丁腈再经过氨化，制备得到 2-氨基-4-甲硫基丁腈，并且形成 2-氨基-4-甲硫基丁腈二聚体，经过酮作催化剂碱解，得到蛋氨酸酰胺，再经过氢氧化钠水解，得到蛋氨酸钠水溶液，含有少量的游离碱氢氧化钠（如专利 CN1040533C）。

[0013] 针对以上工艺存在的问题，结合重庆紫光化工股份有限公司的蛋氨酸生产工艺，本发明提供一种制备不含碳酸钠和碳酸氢钠的蛋氨酸钠水溶液和固体蛋氨酸钠的方法。

## 发明内容

[0014] 有鉴于此，本发明的目的在于克服上述工艺所述的缺陷，从成本、环保上提出了一种创新性的、易于操作的不含碳酸钠和碳酸氢钠的蛋氨酸钠水溶液和固体蛋氨酸钠的制备方法。

[0015] 为实现上述发明目的，本发明提供如下技术方案：

[0016] 以含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液为原料，加入氧化钙或者氢氧化钙水解，得到含有碳酸钙和氨的蛋氨酸钠水溶液；将含有碳酸钙和氨的蛋氨酸钠水溶液分离去碳酸钙沉淀，得蛋氨酸钠水溶液。

[0017] 本发明中使用氧化钙或者氢氧化钙水解主要是利用氢氧化钙与碳酸钠或者碳酸氢钠反应，生成的氢氧化钠能够增加碱性，有利于 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水解生成蛋氨酸钠，同时氧化钙或者氢氧化钙还具有脱色的效果。本发明为反应的  $\text{Ca}^{2+}$  离子与  $\text{CO}_3^{2-}$  生成碳酸钙沉淀，碳酸钙溶解性小，容易去除。

[0018] 优选的，所述 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔比为 1:0.4 ~ 1.5；更优选的，含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液以 3-甲硫基丙醛、氰化钠和二氧化碳和氨为原料制得，pH 为 8.5 ~ 10.5。最优选的，所述 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔比为 1:0.5 ~ 1，含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液的 pH 为 8.5 ~ 10。

[0019] 本发明中，所述氧化钙或者氢氧化钙的添加摩尔量大于或等于 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔量之和。

[0020] 本发明水解反应中，水解条件在温度为 120℃ ~ 200℃，压力为 0.2 ~ 3.0MPa 条件下水解 10 ~ 60 分钟均可实现发明目的，在温度为 170℃ ~ 180℃，压力为 0.8 ~ 2.0MPa，时间为 15 ~ 30 分钟条件下效果最佳。

[0021] 本发明中，所述分离去碳酸钙沉淀后还包括排出滤液中的氨，使滤液中游离氨含量低于 50ppm，排氨后蛋氨酸钠的含量为 8 ~ 20wt%，排氨方式为气提或者负压排氨。

[0022] 为了使制得的蛋氨酸钙中不含有钙离子，所述排氨后还包括如下步骤，将排氨后的溶液通过离子交换去除残留的钙离子。

[0023] 为了能够进一步降低生产成本，将分离去除碳酸钙沉淀后，收集碳酸钙沉淀，然后将碳酸钙沉淀进行煅烧，得到氧化钙，将得到的氧化钙循环至水解步骤，实现了反应副产物氧化钙的循环利用。

[0024] 本发明进一步的优选方案,将制得的蛋氨酸钠水溶液经浓缩、干燥,得蛋氨酸钠固体。优选的,所述浓缩为将蛋氨酸钠水溶液浓缩至蛋氨酸钠质量分数为40%~60%;所述干燥为喷雾干燥,喷雾干燥后得到的蛋氨酸钠的堆积密度界于范围350~600kg/m<sup>3</sup>,所得蛋氨酸钠的含水低于0.5%,蛋氨酸钠的纯度大于98.5%。

[0025] 由于采用喷雾干燥,其制得的蛋氨酸钠为颗粒态,无需粉碎过筛,避免了大量的粉尘污染,避免了杂质矿物有,保证了产品的纯度。

[0026] 本发明的有益效果在于:本发明公开了制备不含碳酸钠和碳酸氢钠的蛋氨酸钠水溶液和固体蛋氨酸钠产品,该制备方法简单,可以连续化生产蛋氨酸钠,可以实现工业化大规模生产,收率高,生产成本低,并且制得的产品纯度高,蛋氨酸钠固体的纯度大于98.5%,蛋氨酸钠固体可自由流动,可作为动物饲料添加剂,无需粉碎过筛,避免了大量的粉尘污染,避免了杂质矿物有,保证了产品的纯度。

### 具体实施方式

[0027] 下面将对本发明的优选实施例进行详细的描述。实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

#### [0028] 实施例 1

[0029] 将500克的5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液(5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为13.42wt%,碳酸钠含量为4.10wt%)和43.7克98%的氢氧化钙粉末加入1000ml的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至180℃,保温搅拌15分钟,然后冷却至室温(18~25℃),泄压至常压(100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,再将滤液排氨至氨含量低于50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液400克,蛋氨酸钠含量为16.48wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为40~60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

#### [0030] 实施例 2

[0031] 将500克的5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液(5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为13.42wt%,碳酸钠含量为4.10wt%)和33.7克98%的氧化钙粉末加入1000ml的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至170℃,保温搅拌15分钟,然后冷却至室温(18~25℃),泄压至常压(100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,排氨至氨含量低于50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液378克,蛋氨酸钠含量为17.44wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为40~60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

#### [0032] 实施例 3

[0033] 将500克的5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液(5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为13.42wt%,碳酸钠含量为4.10wt%)和33.7克98%的氧化钙粉末加入1000ml的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至180℃,保温搅拌15分钟,然后冷却至室温(18~25℃),泄压至常压(100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,排氨至氨含量低于50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液378克,蛋氨酸钠含量为17.44wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为40~60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

[0034] 然后将上述溶液进行喷雾干燥,得到粉末状蛋氨酸钠 66.59 克,蛋氨酸钠的含量为 99%,堆积密度为 0.58g/ml。

[0035] 实施例 4

[0036] 将 500 克的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液 (5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为 13.42wt%,碳酸钠含量为 4.10wt%) 和 33.7 克 98% 的氧化钙粉末加入 1000ml 的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至 180℃,保温搅拌 15 分钟,然后冷却至室温 (18 ~ 25℃),泄压至常压 (100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,排氨至氨含量低于 50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液 378 克,蛋氨酸钠含量为 17.44wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为 40 ~ 60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

[0037] 将上述抽滤得到的白色固体碳酸钙进行煅烧,得到氧化钙粉末,氧化钙粉末循环套用至 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液的水解。

[0038] 实施例 5

[0039] 将 500 克的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液 (5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为 13.42wt%,碳酸钠含量为 3.27wt%) 和 43.7 克 98% 的氢氧化钙粉末加入 1000ml 的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至 120℃,保温搅拌 60 分钟,然后冷却至室温 (18 ~ 25℃),泄压至常压 (100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,再将滤液排氨至氨含量低于 50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液 400 克,蛋氨酸钠含量为 16.40wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为 40 ~ 60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

[0040] 实施例 6

[0041] 将 500 克的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液 (5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲含量为 13.42wt%,碳酸钠含量为 12.26wt%) 和 43.7 克 98% 的氢氧化钙粉末加入 1000ml 的高压反应釜中,密闭反应釜,立即升温至 200℃,保温搅拌 10 分钟,然后冷却至室温 (18 ~ 25℃),泄压至常压 (100KPa),得到含有白色沉淀的液体,抽滤白色沉淀,然后用水洗涤沉淀,合并滤液,再将滤液排氨至氨含量低于 50ppm,经过排氨后的溶液经过离子交换树脂除残留的钙离子,得到蛋氨酸钠水溶液 400 克,蛋氨酸钠含量为 16.65wt%;减压浓缩至蛋氨酸钠浓度为 40 ~ 60wt%,得到蛋氨酸钠水溶液,经分析,未检测到碳酸钠或者碳酸氢钠。

[0042] 上述实施例 1 ~ 6 中,含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液以 3-甲硫基丙醛、氰化钠和二氧化碳和氨为原料制得, pH 为 8.5 ~ 10.5, 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔比为 1:0.4 ~ 1.5,氧化钙或者氢氧化钙添加的摩尔量大于或等于 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔量之和,氧化钙或者氢氧化钙水解条件在温度为 120℃ ~ 200℃,压力为 0.2 ~ 3.0MPa 条件下水解 10 ~ 60 分钟均可获得上述效果。含有碳酸钠或者碳酸氢钠的 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲水溶液 pH 为 8.5 ~ 10, 5-(甲硫基乙基)-乙内酰脲与碳酸钠或者碳酸氢钠的摩尔比为 1:0.5 ~ 1,氧化钙或者氢氧化钙水解条件是在温度为 170℃ ~ 180℃,压力为 0.8 ~ 2.0MPa,时间为 15 ~ 30 分钟条件下效果最佳。

[0043] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在

形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。