



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114605276 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202210327457.8

(22) 申请日 2022.03.30

(71) 申请人 湖北民腾新材料科技有限公司

地址 434000 湖北省荆州市荆州开发区绿色循环产业院内

(72) 发明人 董军超 陈凯 张传民 周旭

张航 李明瑞 邓鑫磊 陈安安

蔡旋 谭鹏辉

(74) 专利代理机构 淄博启智达知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 37280

专利代理师 任永哲

(51) Int. Cl.

C07C 227/08 (2006.01)

C07C 229/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

甘氨酸的制备方法

(57) 摘要

本发明属于化工合成技术领域,具体涉及一种甘氨酸的制备方法。醇、水和氯化铵加热搅拌得到混合溶液;向混合溶液中加入氯乙酸并通氨气反应;再加入乌洛托品并通氨气反应,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸;滤液进行减压蒸馏回收醇,蒸馏后的残液降温析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵。本发明产品收率高,催化剂可以回收利用,解决了水相法甘氨酸催化剂浪费以及废液难处理的问题。

1. 一种甘氨酸的制备方法,其特征在于包括如下步骤:
 - (1) 醇、水和氯化铵加热搅拌得到混合溶液;
 - (2) 向混合溶液中加入氯乙酸并通氨气反应;
 - (3) 再加入乌洛托品并通氨气反应,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸;
 - (4) 滤液进行减压蒸馏回收醇,蒸馏后的残液降温析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵。
2. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的醇为甲醇、乙醇或丙醇中的一种,氯化铵、醇和水的质量比为1:8-15:2-8。
3. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的加热温度为45-50℃。
4. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的混合溶液与氯乙酸的质量比为24-26:1。
5. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的反应温度为52-55℃。
6. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的乌洛托品与氯乙酸的质量比为1.0-2.2:1。
7. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的反应温度为60-65℃。
8. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(4)中所述的降温温度为10-25℃。
9. 根据权利要求1所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于包括如下步骤:
 - (1) 醇、水和氯化铵加热搅拌得到混合溶液;
 - (2) 向混合溶液中加入氯乙酸并通氨气反应,控制pH为7.6-7.8时停止通氨气;
 - (3) 再加入乌洛托品并通氨气反应,控制pH为7.2-7.4时停止通氨气并保温,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸;
 - (4) 滤液进行减压蒸馏回收醇,控制滤液中醇水质量比为1:0.5-2时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵。
10. 根据权利要求9所述的甘氨酸的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的保温时间为0.5-1h。

甘氨酸的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工合成技术领域,具体涉及一种甘氨酸的制备方法。

背景技术

[0002] 甘氨酸生产中分离工艺分为水相法混晶分离和混合溶剂法分离,国内企业普遍使用水相法的混晶分离生产甘氨酸。水相法混晶分离甘氨酸收率低且产品质量差,催化剂不能回收利用造成大量消耗,分离过程中产生含较多杂质的废液,废液处理成本极高,导致水资源浪费及高能耗问题。混合溶剂法分离甘氨酸虽能回收乌洛托品,但仍存在甘氨酸收率低,产品质量差等问题,且该工艺很难实现自动化。

[0003] 中国专利CN1410417A公开一种甘氨酸的制备方法,特别是在醇相中采用二个通氨步骤制备甘氨酸的方法,所述的方法包括如下二个步骤:(1)向氯乙酸和醇的混合物中通入氨气,得产物氯乙酸铵;(2)向氯乙酸铵、醇及乌洛托品的混合物中通入氨气,得甘氨酸。该专利成盐反应后需要将中间体氯乙酸铵分离出来,工艺繁冗复杂,而氨化反应得到的混晶还需要醇析法或者离子交换法进行提纯,造成水资源浪费和耗能增加。

[0004] 中国专利CN 111960958 A公开一种醇水溶剂固体氯乙酸制备甘氨酸的方法,该方法包括以下步骤:1)在甘氨酸合成反应器里,加入醇水混合溶剂和催化剂(新型催化剂或者是传统催化剂),投入固体氯乙酸,温度控制在30℃-45℃,先合成中间体氯乙酸铵;2)然后升温至50℃,继续通氨反应,温度控制在50℃-65℃,溶液中的PH值到7.3-7.5时,停止通氨反应;3)温度50℃-55℃之间,离心分离出来甘氨酸,经过甲醇洗涤,干燥后得到工业级甘氨酸产品;4)循环反应醇水溶剂,通过减压蒸发,蒸馏回收溶剂中一部分甲醇(或乙醇),减压蒸馏回收的甲醇(或乙醇),为醇水溶剂中甲醇(或乙醇)总量的20%-40%;5)蒸馏回收甲醇后的醇水溶剂中,加入固体氯乙酸,搅拌、降温结晶至5℃-30℃,离心分离出固体氯化铵,经过甲醇(或乙醇)洗涤、干燥后,得到副产品氯化铵;6)循环反应醇水溶剂,加入固体氯乙酸,搅拌、降温结晶至0℃-10℃,离心分离出固体氯化铵,经过甲醇(或乙醇)洗涤、干燥后,得到副产品氯化铵;7)分离出来氯化铵的醇水溶剂,循环通氨反应,制取甘氨酸;8)循环反应醇水溶剂,使用一定次数后,采用活性炭吸附脱色的方式进行处理;9)需要回收处理的循环反应醇水溶剂,首先经过蒸馏或精馏,回收混合溶剂里面的甲醇(或乙醇),剩下的废水,首先通过催化氧化,然后加入尿素、减压蒸发、降温结晶、过滤,得到副产品农用氯化铵。该专利是固体氯乙酸在混合溶剂中反应生成氯乙酸铵,再进行氨化反应得到甘氨酸。该工艺不能保证固体氯乙酸完全生成氯乙酸铵,氨化反应液内含有多种成分,分离出的甘氨酸还需要再次醇洗才能得到工业级甘氨酸,而废水还需要经过催化氧化等高成本方式处理。

[0005] 目前,亟需提供一种产品收率高、催化剂可以回收利用的甘氨酸的制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种甘氨酸的制备方法,产品收率高,催化剂可以回收利用,解决了水相法甘氨酸催化剂浪费以及废液难处理的问题。

[0007] 本发明所述的甘氨酸的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 醇、水和氯化铵加热搅拌得到混合溶液;

[0009] (2) 向混合溶液中加入氯乙酸并通氨气反应;

[0010] (3) 再加入乌洛托品并通氨气反应,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸;

[0011] (4) 滤液进行减压蒸馏回收醇,蒸馏后的残液降温析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵。

[0012] 步骤(1)中所述的醇为甲醇、乙醇或丙醇中的一种,优选为甲醇。

[0013] 步骤(1)中所述的氯化铵、醇和水的质量比为1:8-15:2-8。

[0014] 步骤(1)中所述的加热温度为45-50℃。

[0015] 步骤(2)中所述的混合溶液与氯乙酸的质量比为24-26:1。

[0016] 步骤(2)中所述的反应温度为52-55℃。

[0017] 步骤(3)中所述的乌洛托品与氯乙酸的质量比为1.0-2.2:1。

[0018] 步骤(3)中所述的反应温度为60-65℃。

[0019] 步骤(4)中所述的降温温度为10-25℃,优选为20℃。

[0020] 本发明所述的甘氨酸的制备方法,包括如下步骤:

[0021] (1) 醇、水和氯化铵加热搅拌得到混合溶液;

[0022] (2) 向混合溶液中加入氯乙酸并通氨气反应,控制pH为7.6-7.8时停止通氨气;

[0023] (3) 再加入乌洛托品并通氨气反应,控制pH为7.2-7.4时停止通氨气并保温,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸;

[0024] (4) 滤液进行减压蒸馏回收醇,控制滤液中醇水质量比为1:0.5-2时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵。

[0025] 步骤(3)中所述的保温时间为0.5-1h。

[0026] 步骤(4)中所述的醇水质量比优选为1:1。

[0027] 本发明首先加入氯化铵配制成高浓度的氯化铵混合溶液,然后氯乙酸和氨气在高浓度的氯化铵混合溶液中反应生成甘氨酸,由于反应液中已经溶解了大量的氯化铵,所以使得甘氨酸大量析出,无需再降温析出甘氨酸。

[0028] 本发明采用梯度升温的方式进行反应,第一步配制混合溶液时升温至45-50℃,不仅可以使得氯化铵快速溶解,而且还可以为下一步反应做准备,使得下一步的通氨气反应温度可以快速达到,节省能耗;第二步通氨气反应温度52-55℃梯度递增至第三步通氨气反应温度60-65℃更有利于反应的进行及甘氨酸的生成。

[0029] 本发明中提前加入氯化铵是为了使混合溶液快速饱和并有利于甘氨酸的析出;而且制得的甘氨酸粗品无需进行进一步的精制操作,烘干即可得到含量98%以上的甘氨酸。

[0030] 本发明通过滤液蒸馏回收醇再次调节氯化铵、醇和水的比例,完成醇回收后的滤液降温分离出氯化铵,最终的含乌洛托品的母液可循环套用。

[0031] 本发明的有益效果如下:

[0032] 本发明通过调节氯化铵、醇和水的比例可保证在反应结束后仅有甘氨酸析出,氯化铵不会析出,从而保证甘氨酸的质量,该工艺制备甘氨酸收率在96%以上,含量98%以上。氯化铵在通过蒸馏调节醇、水比例后降温至10-25℃析出,避免了混晶分离蒸馏醇水造

成的高能耗问题。催化剂乌洛托品仍存在于最终的母液中,并可循环套用,甚至可以套用80-100次,极大解决了水相法甘氨酸催化剂浪费以及废液难处理的问题。

具体实施方式

[0033] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0034] 实施例1

[0035] (1) 称取1326g甲醇于三口烧瓶中,依次加入331g水和96g氯化铵加热至50℃搅拌均匀配制成混合溶液;

[0036] (2) 向混合溶液中加入氯乙酸68g,升温至55℃,通氨气反应,控制pH为7.7时停止通氨气;

[0037] (3) 再加入乌洛托品133g升温至60℃搅拌均匀通氨气反应,控制pH为7.3时停止通氨气并保温0.5h,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸52.4g,甘氨酸的含量为98.6%,核算收率96.8%;

[0038] (4) 滤液进行减压蒸馏回收甲醇,控制滤液中醇水质量比为1:1时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温至20℃析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵37.5g。

[0039] 实施例2

[0040] (1) 称取1326g甲醇于三口烧瓶中,依次加入830g水和114g氯化铵加热至48℃搅拌均匀配制成混合溶液;

[0041] (2) 向混合溶液中加入氯乙酸93g,升温至53℃,通氨气反应,控制pH为7.8时停止通氨气;

[0042] (3) 再加入乌洛托品93g升温至65℃搅拌均匀通氨气反应,控制pH为7.4时停止通氨气并保温1h,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸71.4g,甘氨酸的含量为98.5%,核算收率96.5%。

[0043] (4) 滤液进行减压蒸馏回收甲醇,控制滤液中醇水质量比为1:1时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温至15℃析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵50.8g。

[0044] 实施例3

[0045] (1) 称取1276g甲醇于三口烧瓶中,依次加入331g水和97g氯化铵加热至45℃搅拌均匀配制成混合溶液;

[0046] (2) 向混合溶液中加入氯乙酸68g,升温至52℃,通氨气反应,控制pH为7.6时停止通氨气;

[0047] (3) 再加入乌洛托品133g升温至62℃搅拌均匀通氨气反应,控制pH为7.2时停止通氨气并保温0.8h,得到反应液,反应液经过离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸51.9g,甘氨酸的含量为98.2%,核算收率96.3%。

[0048] (4) 滤液进行减压蒸馏回收甲醇,控制滤液中醇水质量比为1:0.5时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温至25℃析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵37.1g。

[0049] 对比例1

[0050] 步骤(1):在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器及导气管的四口烧瓶中加入50g(0.508mol)氯乙酸和75g(2.320mol)甲醇,搅拌溶解后在0-40℃下缓慢地通入氨气,用0.5-1小时控制温度不超过60℃至体系pH值将至6.5-7.5,然后降温至20℃压滤或离心,得氯乙

酸铵晶体,母液进入下一批反应进行套用。步骤(2):投步骤(1)反应的产物氯乙酸铵56.528g(约0.507mol),甲醇120g(3.75mol)乌洛托品8g(0.056mol)入装有搅拌器,温度计和回流冷凝器及导气管的四口烧瓶中,搅拌溶解,升温至50℃开始通氨,维持温度50-65℃,反应体系pH值为6.5-7.0反应1-2小时至体系pH至7.5-8.0,保温0.5小时,降温至20-30℃,压滤或离心得甘氨酸粗品,母液进入下一批反应进行循环套用。晶体烘干后得含量58.52%的甘氨酸粗品64.94g,原位收率99.7%。粗品采用醇水体系进行电渗析得湿精品,在80℃下烘干得含量为99%的甘氨酸35.221g,总收率为92.4%。

[0051] 对比例2

[0052] (1)称取1326g甲醇于三口烧瓶中,加入331g水加热至50℃搅拌均匀配制成混合溶液;

[0053] (2)向混合溶液中加入氯乙酸68g,升温至55℃,通氨气反应,控制pH为7.7时停止通氨气;

[0054] (3)再加入乌洛托品133g升温至60℃搅拌均匀通氨气反应,控制pH为7.3时停止通氨气并保温0.5h,得到反应液,将反应液降温至30℃,离心分离得到甘氨酸粗品和滤液,甘氨酸粗品烘干得到甘氨酸49.7g,甘氨酸的含量为57.6%,核算收率91.8%;

[0055] (4)滤液进行减压蒸馏回收甲醇,控制滤液中醇水质量比为1:1时蒸馏完成,蒸馏后的残液降温至20℃析出氯化铵粗品,烘干得到氯化铵20.6g。