

说明书

一种清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法

技术领域

本发明涉及化合物的合成领域，具体地说是一种清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法。

背景技术

D,L-蛋氨酸是一种含硫的人体必需氨基酸，与生物体内各种含硫化合物的代谢密切相关。蛋氨酸无法在动物体内自行合成，需从食物中摄入，是第一限制性氨基酸，将它加入饲料中，可以促进禽畜生长、增加瘦肉量、缩短饲养周期；蛋氨酸还可利用其所带的甲基，对有毒物或药物进行甲基化而起到解毒的作用，因此，蛋氨酸可用于防治慢性或急性肝炎、肝硬化等肝脏疾病，也可用于缓解砷、三氯甲烷、四氯化碳、苯、吡啶和喹啉等有害物质的毒性反应。据相关资料统计，全世界蛋氨酸的市场需求量已经达到 100 万吨/年，近年来蛋氨酸需求量以每年 4%速度在增长，而我国的蛋氨酸需求量则以每年 7%速度高速增长。

根据文献介绍，D,L-蛋氨酸合成方法主要有以下几种：

在公开号为 CN1923807A 的专利文献中，日本住友化学株式会社提出用碱性钾化合物进行 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲的水解，然后通过压入 CO_2 气体进行酸化，再加入聚乙烯醇后经分步浓缩结晶得到 D,L-蛋氨酸。这种方法虽然可以循环利用 CO_2 气体，但由于人为加入了聚乙烯醇，结晶母液不能循环利用，只能废弃，从而产生大量含 S 和 N 有机物的废水，此外，由于采用分步浓缩的方法，还需大量消耗热能，大大增加了 D,L-蛋氨酸生产成本。

在公开号为 CN85108505A 的专利文献中，王建华提出在制备 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲过程中加入 10%丙烯醛量的中性氨基酸与有机酸的混合物作为催化剂，以甲硫醇、丙烯醛为原料一步法制备 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲，从而简化了操作过程并提高了 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲的制备收率，但其后续的加入碱性物质进行皂化过程中，有意加入的中性氨基酸与有机酸的混合物不可避免地会参与反应，生产金属盐，在最后的母液中累积，从而使母液不能循环利用，最终产生大量含 S 和 N 有机物的废水。

在公开号为 CN85108531A 的专利文献中，王建华提出用碱性钠化合物将 5-(β -甲

巯基乙基)乙内酰脲进行皂化后,加入硫酸进行酸化,最后用分步浓缩、分步结晶的方法分离出 D,L-蛋氨酸。该方法会产生大量的副产物硫酸钠,分离和处理硫酸钠成为生产过程很大的负担。

在公开号为 CN1589259A 的专利文献中,日本曹达株式会社为了得到一种可以稳定地得到粒状或厚板状的、且容积密度高、品质好的蛋氨酸结晶的蛋氨酸的制备方法,其提出用金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐中一种金属化合物,水解 5-(β -甲巯基乙基)乙内酰脲得到蛋氨酸金属盐,在 CO_2 气体加压下,中和蛋氨酸金属盐使蛋氨酸结晶,将蛋氨酸从滤液中分离,使滤液能够再次利用于 5-(β -甲巯基乙基)乙内酰脲的水解的工序的蛋氨酸制备。这种方法虽然将结晶母液一部份套用回水解过程中,但中间过程由于没有进行除去一些脚料和副产物,势必会造成积累,影响套用效果和产品质量;同时由于母液没有套用到制备 5-(β -甲巯基乙基)乙内酰脲过程中,在制备 5-(β -甲巯基乙基)乙内酰脲时需较大的水量,造成整条工艺的水量不能平衡,每套用一次都需除去制备 5-(β -甲巯基乙基)乙内酰脲的用水量,能耗较大。

在公开号为 CN1103066A 的专利文献中,德古萨股份公司提出将甲巯基丙醛与 HCN 和氨反应得到氨基腈化合物,在一种酮催化剂的存在下再将其水解,得到氨基酰胺,最后在碱性催化剂的存在下,通过高温水解得到蛋氨酸的合成工艺路线。这条蛋氨酸合成路线相对于现在工业化的生产路线有特别之处,但也存在着一些缺陷,最大的一个缺陷就是废水量大,如在制备氨基酰胺过程中加入酮类催化剂,得到氨基酰胺后,需用过柱的方法进行分离提纯,对这种大品种产品在工业化过程中采用这种分离提纯方法是不适合的,从整个工艺来看,还是没有很好地解决废水量大的问题。

在公开号为 CN102399177A 的专利文献介绍中,李宽义提出一种连续化合成蛋氨酸环保清洁的工艺方法:以丙烯醛、甲硫醇合成的甲巯基代丙醛为原料,经与氢氰酸反应得到中间体 2-羟基-4-甲巯基丁腈,中间体 2-羟基-4-甲巯基丁腈在过量氨和二氧化碳存在下,在联合反应器的第一反应床中连续反应得到海因溶液,这种海因溶液从第一反应床流出经过解析塔释放过量的二氧化碳和氨,解析后的海因溶液流入联合反应器的第二反应床并在碱性条件下水解得到蛋氨酸钾水溶液;蛋氨酸钾水溶液用二氧化碳中和得到蛋氨酸和碳酸氢钾水溶液,蛋氨酸从水溶液中结晶分离出来;碳酸氢钾随母液经后续处理回收套用。这条工艺路线看上去是一条非常清洁,也非常适合工业化大生产的工艺路线,但是根据其专利介绍,从工业化大生产角度进行分析,这条工艺路线还是存着一些不足。首先,该工艺在制备海因过程中需要大量的水参与反应的,而结晶母液是套用在海因水解过程中,而不是在海因制备过程中,这样一来在结晶母

液套用时必须先蒸馏出很大一部份的水套用到海因制备过程中，才能把剩下的那部份母液套用到海因水解过程中，这个过程需消耗大量的热能和电能，增加了生产成本；其次，在整个工艺过程中，各步化学反应过程中产生的副产物没有得到及时清除，如此必然会严重影响最后产品的质量，加大最后产品的纯化难度，同时也会对母液套用量和套用批次产生影响。这样就加大了工业化生产过程中的废水排放量。

在 US2004/0039228A1 中提出，将一部份结晶母液与新鲜的海因溶液、一定量的 NH_3 和 CO_2 一起在 60°C 下反应，反应完后在催化剂 TiO_2 的存在下，于 $180\text{--}300^\circ\text{C}$ 下皂化，最后用 CO_2 中和，析出 D,L-蛋氨酸。这个方法虽然是利用了一部份的结晶母液进行套用，减少了废水的排放量，但由于在工艺过程中加入了 TiO_2 作为催化剂，就产生了如果将全部结晶母液进行套用的话， TiO_2 就会积累的问题，并且结晶过滤出来的 D,L-蛋氨酸产品中也会有夹带有 TiO_2 ，使产品中含有 Ti 金属，造成产品质量下降，产品后处理较为复杂和困难。

在 EP1761074A1 (CN101602700A) 专利文献中日本住友公司提出，以碱性钾化合物为催化剂进行 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲的皂化，用 CO_2 进行中和结晶，将经过前二次分级浓缩结晶后的结晶母液套用到下批 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲反应液皂化过程中，余下的母液经再次浓缩后加入聚乙烯醇进行结晶，此时的母液废弃不再套用，这条工艺也是日本住友公司 D,L-蛋氨酸的工业化大生产工艺。但这条工艺也存在着较多问题，特别是在绿色清洁生产方面，其过程中结晶母液的套用只是一部份，大部份的母液还是一次废弃，产生相当数量的废水。

发明内容

针对现有工业化生产 D,L-蛋氨酸过程中所存在的含 N 和 S 有机物废水产生量大，对环境污染严重的问题，本发明所要解决的主要技术问题是提供一种操作简单、工艺清洁的 DL-蛋氨酸制备方法。

为此，本发明提供了一种清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其步骤包括：

(1) 以 3-甲硫基丙醛、KCN 溶液、 NH_4HCO_3 溶液为原料，在逐步升温的管道反应器中连续反应制备出 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲反应液；

(2) 将上述 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲反应液泄压脱出 NH_3 和 CO_2 后送入另一管道反应器中进行分解皂化反应，得到皂化反应液；

(3) 将皂化反应液通过解吸脱除在分解皂化反应中产生的 NH_3 和 CO_2 ，得到 D,L-蛋氨酸钾溶液；

(4) 将步骤(2)、步骤(3)脱出的 NH_3 和 CO_2 用水喷淋吸收得到 NH_4HCO_3 溶液,直接用作步骤(1)的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲制备的原料;

(5) 将步骤(3)得到的 D,L-蛋氨酸钾溶液降温,用有机溶剂进行逆流连续萃取;有机溶剂层经蒸馏,回收的有机溶剂直接回到逆流连续萃取中使用,蒸馏后的残液作为废液处理;

(6) 步骤(5)逆流连续萃取的水层送入连续结晶器中,同时向连续结晶器中压入 CO_2 气体进行酸化,使连续结晶器中反应液的 pH 值为 6~9,得到结晶混合液;

(7) 将结晶混合液固液分离,得到 D,L-蛋氨酸粗产品、结晶母液;将 D,L-蛋氨酸粗产品用水洗涤、固液分离后得到 D,L-蛋氨酸滤饼、洗涤滤液;

(8) D,L-蛋氨酸滤饼在惰性气体保护下烘干,得到 D,L-蛋氨酸产品;

(9) 将步骤(7)的结晶母液和洗涤滤液合并后送入分解塔中,使其中的 KHCO_3 完全分解成 K_2CO_3 并释放出 CO_2 气体;释放出的 CO_2 气体经压缩后送入步骤(6)的连续结晶器中用于酸化结晶过程;

(10) 将步骤(9)得到的含有 K_2CO_3 母液用于吸收 HCN 气体以制备 KCN 溶液,所得的 KCN 溶液用作步骤(1)的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲制备的原料。

所述的步骤(1)中,3-甲硫基丙醛: KCN : NH_4HCO_3 的摩尔比优选为 1: 1~1.1: 2~3,此时有最佳的 3-甲硫基丙醛单程转化率和设备利用率。

所述的步骤(1)中,管道反应器优选在 50~150℃ 范围内逐步升温,反应时间为 3~15 分钟。

所述的步骤(2)中,分解皂化反应的优选温度为 140~220℃,时间为 2~15 分钟。

所述的步骤(5)中, D,L-蛋氨酸钾溶液降温至 0~40℃,再用相对于 D,L-蛋氨酸钾溶液重量 0.5~2 倍的有机溶剂进行逆流连续萃取。

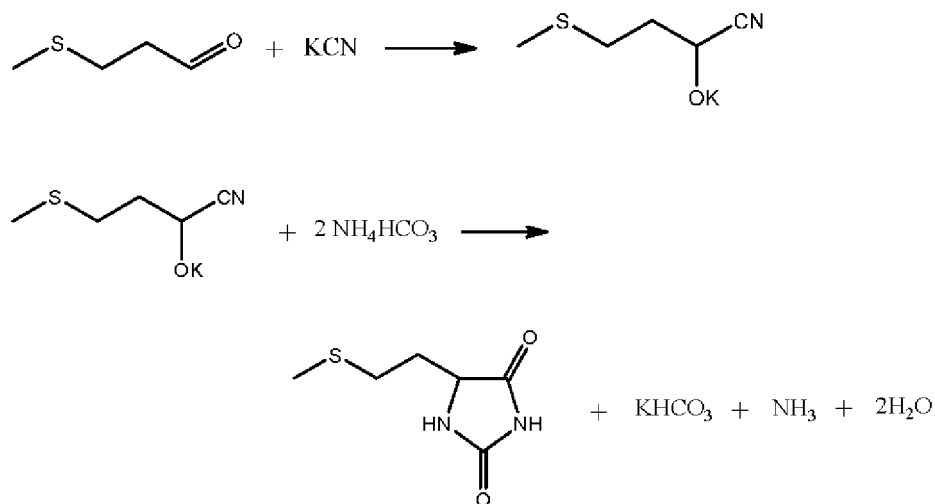
所述的步骤(5)中,逆流连续萃取所用的有机溶剂优选为甲苯、乙苯、二甲苯、正丁醇、异丁醇、正戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、仲戊醇、3-戊醇、叔戊醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、2-甲基戊醇、庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-乙基己醇、2-辛醇、辛醇、3,5,5-三甲基己醇、乙醚、甲基叔丁基醚、异丙醚、正丙醚、正丁醚、异戊醚、己醚、2-甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚、3-甲基苯甲醚、乙基苄基醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚中的一种或几种;

5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲、D,L-蛋氨酸钾的制备过程中会生成一些油溶性的粘稠副产物,易被上述的有机溶剂萃取,而 D,L-蛋氨酸钾为强水溶性物质,难溶于上述的有机溶剂,因此副产物通过有机溶剂萃取被及时除去。

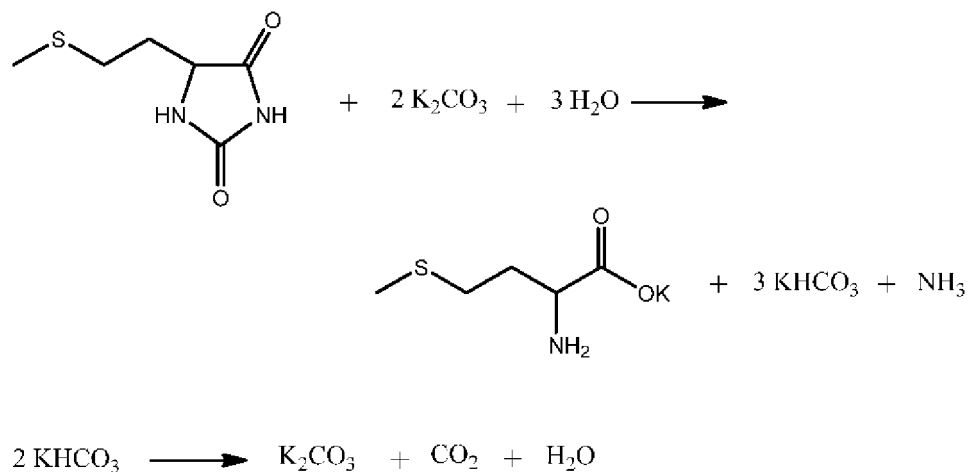
所述的步骤(6)中,连续结晶的温度为 0~40℃,反应液在连续结晶器中停留时间为 0.5~5 小时。

所述的步骤(9)中,分解塔的温度为 110~160℃,分解塔的压力为 0.15~0.8MPa,分解反应时间为 1~4 小时。

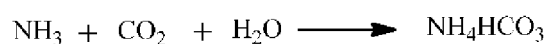
所述的步骤(1)的反应式为:



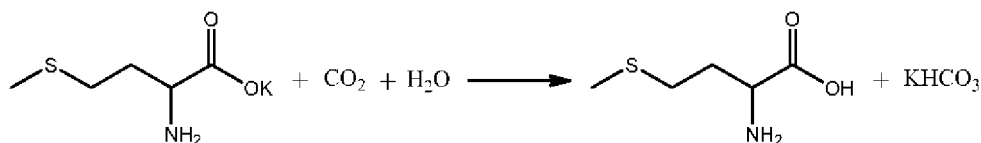
所述的步骤(2)、步骤(3)的反应式为:



所述的步骤(4)的反应式为:



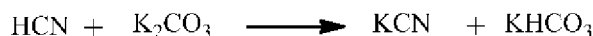
所述的步骤(6)的反应式为:



所述的步骤(9)的反应式为:



所述的步骤(10)的反应式为:



所述的步骤(5)中,利用萃取的方法将反应过程中产生的副产物及时除去,为工艺用水可以多次乃至无限制的循环利用提供保障。

本发明利用加热的方法将 KHCO_3 分解成 K_2CO_3 ,以含 K_2CO_3 的结晶母液作为HCN吸收液来制备KCN溶液,从而使整个工艺过程中没有另外的金属盐加入,为整个制备工艺中的所有工艺用水得到循环套用奠定了基础。

为保证工艺的清洁,本发明将5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲制备及皂化过程产生的 NH_3 和 CO_2 气体都经过吸收、重新制备成 NH_4HCO_3 ,而 NH_4HCO_3 又是制备5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲所需原料,从而使工艺过程产生的辅料得到最大程度的利用。

从工业化生产过程分析,目前文献所报导的合成方法中,制备D,L-蛋氨酸的工艺过程中都产生了相当数量废水,且废水中含有N和S的有机物,对环境污染非常严重,处理成本高。本发明工艺从源头上防止废水的产生,再加上对生产过程中产生的废气进行综合利用,可以保证工艺过程中基本没有废气产生,因此本发明的D,L-蛋氨酸合成工艺为一条清洁的、适合工业化生产的工艺路线。

附图说明

图1为本发明流程示意图。

其中:T1为HCN吸收塔,T2为 CO_2 和 NH_3 吸收塔,R1为第一管道反应器,R2为泄压罐,R3为第二管道反应器,T3为解吸塔,T4为连续萃取塔,T5为有机溶剂回收蒸馏塔,T6为连续结晶器,S1为第一固液分离装置,R4为洗涤器,S2为第二固液分离装置,T7为 KHCO_3 分解塔。

具体实施方式

本发明将参考下面的具体实例来描述，这些实例只是为了阐述而不能视为限制本发明的范围或实施本发明的方法。

实施例 1

将处理后的结晶母液（第一次启动用 10% K_2CO_3 溶液）用液体计量输送泵以 700Kg/h 的流量送入 HCN 吸收塔 T1 中，同时向 HCN 吸收塔中通入 5.4Kg/h 的 HCN 气体，在 HCN 吸收塔 T1 中制备成 KCN 溶液，并用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中，同时将在 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中吸收了氨气和二氧化碳的碳酸氢铵水溶液以 200Kg/h 的速度用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中（第一次启动用 16% 碳酸氢铵溶液），同时再用液体计量输送泵以 20.8Kg/h 的速度将 3-甲硫基丙醛送入第一管道反应器 R1 中，反应液在 50℃ 停留 7 分钟，升温到 100℃ 停留 7 分钟，再升温到 150℃ 停留 1 分钟，从第一管道反应器 R1 出来的反应液经泄压罐 R2 泄压排放多余的氨气和二氧化碳至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中，得到 910Kg/h 的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液。

将制备得到的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液用输送泵以 910Kg/h 的速度送入第二管道反应器 R3 中，反应液在 140℃ 的第二管道反应器 R3 中停留 15 分钟，皂化反应完成后的反应液在解吸塔 T3 泄压，将反应产生的氨气和二氧化碳排至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中进行吸收，皂化液通过换热器降温至 40℃，用泵将已经降温的皂化液以 906Kg/h 的速度送入连续萃取塔 T4 中，同时向连续萃取塔 T4 中送入 453Kg/h 的乙二醇二丙醚，进行连续逆流萃取，将乙二醇二丙醚层在有机溶剂回收蒸馏塔 T5 进行连续简蒸，回收得到的溶剂可以循环套用于萃取过程，脚料进行焚烧处理。将水层以 935Kg/h 的速度送入连续结晶器 T6 中，同时向连续结晶器 T6 中通入 CO_2 气体进行酸化，使反应体系的 pH 值达到 8；在 40℃ 下进行连续结晶，反应液在连续结晶器中停留时间为 3 小时，结晶液经第一固液分离装置 S1 连续离心固液分离，过滤出 D,L-蛋氨酸粗产品，结晶母液待用；D,L-蛋氨酸粗产品用固体输送设备以约 34Kg/h 的速度定量送入洗涤器 R4 中螺旋打浆洗涤，同时向洗涤器 R4 中连续输入 40Kg/h 的水，将洗涤器 R4 中物料温度控制在 5℃ 下，固体物料在洗涤器 R4 中停留时间为 15 分钟，将经洗涤器 R4 连续打浆洗涤后的混合液经第二固液分离装置 S2 连续离心固液分离，洗涤滤液并入结晶母液中，过滤出的 D,L-蛋氨酸滤饼在 N_2 保护下于 110℃ 进行气流烘干，得到 27.5Kg/h D,L-蛋氨酸成品。按 GB-T17810-2009 饲料级 DL-蛋氨酸质量标准进行检测，蛋氨酸含量达 99.5%，基于 3-甲硫基丙醛的总摩尔反应收率为 92.3%。

将结晶母液和洗涤滤液以 977 Kg/h 的速度连续送入 KHCO_3 分解塔 T7 中, 在 160°C 下停留 1 小时, 使母液中的碳酸氢钾完全分解成碳酸钾, 同时从塔顶蒸出 210Kg/h 的水和 45Kg/h 的乙二醇二丙醚, 蒸出的水中以 40Kg/h 循环至洗涤器 R4 中打浆使用, 170Kg/h 用于 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中; 蒸出的乙二醇二丙醚循环至连续萃取塔 T4 中使用; 分解放出的 CO_2 气体经压缩后用于连续结晶器 T6 酸化结晶过程; 在塔底排出含碳酸钾溶液的母液经冷却后循环至 HCN 吸收塔 T1 吸收氢氰酸过程中。

实施例 2

将处理后的结晶母液 (第一次启动用 10% K_2CO_3 溶液) 用液体计量输送泵以 552Kg/h 的流量送入 HCN 吸收塔 T1 中, 同时向 HCN 吸收塔中通入 5.94Kg/h 的 HCN 气体, 在 HCN 吸收塔 T1 中制备成 KCN 溶液, 并用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中, 同时将在 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中吸收了氨气和二氧化碳的碳酸氢铵水溶液以 250Kg/h 的速度用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中 (第一次启动用 16% 碳酸氢铵溶液), 同时再用液体计量输送泵以 20.8Kg/h 的速度将 3-甲硫基丙醛送入第一管道反应器 R1 中, 反应液在 60°C 停留 3 分钟, 升温到 120°C 停留 3 分钟, 再升温到 150°C 停留 1 分钟, 从第一管道反应器 R1 出来的反应液经泄压罐 R2 泄压排放多余的氨气和二氧化碳至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中, 得到 805Kg/h 的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液。

将制备得到的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液用输送泵以 805Kg/h 的速度送入第二管道反应器 R3 中, 反应液在 220°C 的第二管道反应器 R3 中停留 2 分钟, 皂化反应完成后的反应液在解吸塔 T3 泄压, 将反应产生的氨气和二氧化碳排至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中进行吸收, 皂化液通过换热器降温至 0°C , 用泵将已经降温的皂化液以 800Kg/h 的速度送入连续萃取塔 T4 中, 同时向连续萃取塔 T4 中送入 1600Kg/h 的甲苯, 进行连续逆流萃取, 将甲苯层在有机溶剂回收蒸馏塔 T5 进行连续简蒸, 回收得到的溶剂可以循环套用于萃取过程, 脚料进行焚烧处理。将水层以 790Kg/h 的速度送入连续结晶器 T6 中, 同时向连续结晶器 T6 中通入 CO_2 气体进行酸化, 使反应体系的 pH 值达到 6; 在 0°C 下进行连续结晶, 反应液在连续结晶器中停留时间为 0.5 小时, 结晶液经第一固液分离装置 S1 连续离心固液分离, 过滤出 D,L-蛋氨酸粗产品, 结晶母液待用; D,L-蛋氨酸粗产品用固体输送设备以约 34Kg/h 的速度定量送入洗涤器 R4 中螺旋打浆洗涤, 同时向洗涤器 R4 中连续输入 102Kg/h 的水, 将洗涤器 R4 中物料温度控制在 0°C 下, 固体物料在洗涤器 R4 中停留时间为 5 分钟, 将经洗涤器 R4 连续打浆洗涤后的混合液经第二固液分离装置 S2 连续离心固液分离, 洗涤滤液并入结晶母液中,

过滤出的 D,L-蛋氨酸滤饼在 N_2 保护下于 $110^\circ C$ 进行气流烘干, 得到 27.2Kg/h D,L-蛋氨酸成品。按 GB-T17810-2009 饲料级 DL-蛋氨酸质量标准进行检测, 蛋氨酸含量达 99.3%, 基于 3-甲硫基丙醛的总摩尔反应收率为 91.3%。

将结晶母液和洗涤滤液以 890 Kg/h 的速度连续送入 $KHCO_3$ 分解塔 T7 中, 在 $130^\circ C$ 下停留 3 小时, 使母液中的碳酸氢钾完全分解成碳酸钾, 同时从塔顶蒸出 312Kg/h 的水和 5Kg/h 的甲苯, 蒸出的水中以 102Kg/h 循环至洗涤器 R4 中打浆使用, 210Kg/h 用于 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中; 蒸出的甲苯循环至连续萃取塔 T4 中使用; 分解放出的 CO_2 气体经压缩后用于连续结晶器 T6 酸化结晶过程; 在塔底排出含碳酸钾溶液的母液经冷却后循环至 HCN 吸收塔 T1 吸收氢氰酸过程中。

实施例 3

将处理后的结晶母液 (第一次启动用 10% K_2CO_3 溶液) 用液体计量输送泵以 828Kg/h 的流量送入 HCN 吸收塔 T1 中, 同时向 HCN 吸收塔中通入 5.67Kg/h 的 HCN 气体, 在 HCN 吸收塔 T1 中制备成 KCN 溶液, 并用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中, 同时将在 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中吸收了氨气和二氧化碳的碳酸氢铵水溶液以 300Kg/h 的速度用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中 (第一次启动用 16% 碳酸氢铵溶液), 同时再用液体计量输送泵以 20.8Kg/h 的速度将 3-甲硫基丙醛送入第一管道反应器 R1 中, 反应液在 $90^\circ C$ 停留 1 分钟, 升温到 $120^\circ C$ 停留 2 分钟, 再升温到 $150^\circ C$ 停留 2 分钟, 从第一管道反应器 R1 出来的反应液经泄压罐 R2 泄压排放多余的氨气和二氧化碳至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中, 得到 1122Kg/h 的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液。

将制备得到的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲溶液用输送泵以 1122Kg/h 的速度送入第二管道反应器 R3 中, 反应液在 $200^\circ C$ 的第二管道反应器 R3 中停留 4 分钟, 皂化反应完成后的反应液在解吸塔 T3 泄压, 将反应产生的氨气和二氧化碳排至 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中进行吸收, 皂化液通过换热器降温至 $20^\circ C$, 用泵将已经降温的皂化液以 1117Kg/h 的速度送入连续萃取塔 T4 中, 同时向连续萃取塔 T4 中送入 1000Kg/h 的己醇, 进行连续逆流萃取, 将己醇层在有机溶剂回收蒸馏塔 T5 进行连续简蒸, 回收得到的溶剂可以循环套用于萃取过程, 脚料进行焚烧处理。将水层以 1130Kg/h 的速度送入连续结晶器 T6 中, 同时向连续结晶器 T6 中通入 CO_2 气体进行酸化, 使反应体系的 pH 值达到 8; 在 $20^\circ C$ 下进行连续结晶, 反应液在连续结晶器中停留时间为 5 小时, 结晶液经第一固液分离装置 S1 连续离心固液分离, 过滤出 D,L-蛋氨酸粗产品, 结晶母液待用; D,L-蛋氨酸粗产品用固体输送设备以约 35Kg/h 的速度定量送入洗涤器 R4 中

螺旋打浆洗涤，同时向洗涤器 R4 中连续输入 70Kg/h 的水，将洗涤器 R4 中物料温度控制在 20℃ 下，固体物料在洗涤器 R4 中停留时间为 10 分钟，将经洗涤器 R4 连续打浆洗涤后的混合液经第二固液分离装置 S2 连续离心固液分离，洗涤滤液并入结晶母液中，过滤出的 D,L-蛋氨酸滤饼在 N₂ 保护下于 140℃ 进行气流烘干，得到 27.9Kg/h D,L-蛋氨酸成品。按 GB-T17810-2009 饲料级 DL-蛋氨酸质量标准进行检测，蛋氨酸含量达 99.4%，基于 3-甲硫基丙醛的总摩尔反应收率为 93.6%。

将结晶母液和洗涤滤液以 1207 Kg/h 的速度连续送入 KHCO₃ 分解塔 T7 中，在 110℃ 下停留 4 小时，使母液中的碳酸氢钾完全分解成碳酸钾，同时从塔顶蒸出 328Kg/h 的水和 25Kg/h 的己醇，蒸出的水中以 70Kg/h 循环至洗涤器 R4 中打浆使用，258Kg/h 用于 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中；蒸出的己醇循环至连续萃取塔 T4 中使用；分解放出的 CO₂ 气体经压缩后用于连续结晶器 T6 酸化结晶过程；在塔底排出含碳酸钾溶液的母液经冷却后循环至 HCN 吸收塔 T1 吸收氢氰酸过程中。

实施例 4

将处理后的结晶母液（第一次启动用 10% K₂CO₃ 溶液）用液体计量输送泵以 700Kg/h 的流量送入 HCN 吸收塔 T1 中，同时向 HCN 吸收塔中通入 5.4Kg/h 的 HCN 气体，在 HCN 吸收塔 T1 中制备成 KCN 溶液，并用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中，同时将在 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中吸收了氨气和二氧化碳的碳酸氢铵水溶液以 200Kg/h 的速度用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中（第一次启动用 16% 碳酸氢铵溶液），同时再用液体计量输送泵以 20.8Kg/h 的速度将 3-甲硫基丙醛送入第一管道反应器 R1 中，反应液在 150℃ 停留 3 分钟，从第一管道反应器 R1 出来的反应液经泄压罐 R2 泄压排放多余的氨气和二氧化碳至 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中，得到 910Kg/h 的 5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲溶液。

将制备得到的 5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲溶液用输送泵以 910Kg/h 的速度送入第二管道反应器 R3 中，反应液在 170℃ 的第二管道反应器 R3 中停留 10 分钟，皂化反应完成后的反应液在解吸塔 T3 泄压，将反应产生的氨气和二氧化碳排至 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中进行吸收，皂化液通过换热器降温至 10℃，用泵将已经降温的皂化液以 905Kg/h 的速度送入连续萃取塔 T4 中，同时向连续萃取塔 T4 中送入 905Kg/h 的乙醚，进行连续逆流萃取，将乙醚层在有机溶剂回收蒸馏塔 T5 进行连续简蒸，回收得到的溶剂可以循环套用于萃取过程，脚料进行焚烧处理。将水层以 915Kg/h 的速度送入连续结晶器 T6 中，同时向连续结晶器 T6 中通入 CO₂ 气体进行酸化，使反应体系的 pH

值达到 7.5；在 10℃下进行连续结晶，反应液在连续结晶器中停留时间为 2 小时，结晶液经第一固液分离装置 S1 连续离心固液分离，过滤出 D,L-蛋氨酸粗产品，结晶母液待用；D,L-蛋氨酸粗产品用固体输送设备以约 35Kg/h 的速度定量送入洗涤器 R4 中螺旋打浆洗涤，同时向洗涤器 R4 中连续输入 35Kg/h 的水，将洗涤器 R4 中物料温度控制在 10℃下，固体物料在洗涤器 R4 中停留时间为 10 分钟，将经洗涤器 R4 连续打浆洗涤后的混合液经第二固液分离装置 S2 连续离心固液分离，洗涤滤液并入结晶母液中，过滤出的 D,L-蛋氨酸滤饼在 N₂ 保护下于 130℃进行气流烘干，得到 28.0Kg/h D,L-蛋氨酸成品。按 GB-T17810-2009 饲料级 DL-蛋氨酸质量标准进行检测，蛋氨酸含量达 99.2%，基于 3-甲硫基丙醛的总摩尔反应收率为 94.0%。

将结晶母液和洗涤滤液以 947 Kg/h 的速度连续送入 KHCO₃ 分解塔 T7 中，在 150℃下停留 1.5 小时，使母液中的碳酸氢钾完全分解成碳酸钾，同时从塔顶蒸出 207Kg/h 的水和 18Kg/h 的乙醚，蒸出的水中以 35Kg/h 循环至洗涤器 R4 中打浆使用，172Kg/h 用于 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中；蒸出的乙醚循环至连续萃取塔 T4 中使用；分解放出的 CO₂ 气体经压缩后用于连续结晶器 T6 酸化结晶过程；在塔底排出含碳酸钾溶液的母液经冷却后循环至 HCN 吸收塔 T1 吸收氢氰酸过程中。

实施例 5

将处理后的结晶母液（第一次启动用 10% K₂CO₃ 溶液）用液体计量输送泵以 828Kg/h 的流量送入 HCN 吸收塔 T1 中，同时向 HCN 吸收塔中通入 5.5Kg/h 的 HCN 气体，在 HCN 吸收塔 T1 中制备成 KCN 溶液，并用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中，同时将在 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中吸收了氨气和二氧化碳的碳酸氢铵水溶液以 220Kg/h 的速度用液体输送泵送入第一管道反应器 R1 中（第一次启动用 16%碳酸氢铵溶液），同时再用液体计量输送泵以 20.8Kg/h 的速度将 3-甲硫基丙醛送入第一管道反应器 R1 中，反应液在 60℃停留 3 分钟，升温到 100℃停留 3 分钟，再升温到 140℃停留 4 分钟，从第一管道反应器 R1 出来的反应液经泄压罐 R2 泄压排放多余的氨气和二氧化碳至 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中，得到 1062Kg/h 的 5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲溶液。

将制备得到的 5-(β-甲硫基乙基)乙内酰脲溶液用输送泵以 1062Kg/h 的速度送入第二管道反应器 R3 中，反应液在 190℃的第二管道反应器 R3 中停留 9 分钟，皂化反应完成后的反应液在解吸塔 T3 泄压，将反应产生的氨气和二氧化碳排至 CO₂ 和 NH₃ 吸收塔 T2 中进行吸收，皂化液通过换热器降温至 30℃，用泵将已经降温的皂化液以 1056Kg/h 的速度送入连续萃取塔 T4 中，同时向连续萃取塔 T4 中送入 1200Kg/h 的 2-

乙基己醇，进行连续逆流萃取，将 2-乙基己醇层在有机溶剂回收蒸馏塔 T5 进行连续简蒸，回收得到的溶剂可以循环套用于萃取过程，脚料进行焚烧处理。将水层以 1050Kg/h 的速度送入连续结晶器 T6 中，同时向连续结晶器 T6 中通入 CO_2 气体进行酸化，使反应体系的 pH 值达到 9；在 30℃ 下进行连续结晶，反应液在连续结晶器中停留时间为 3 小时，结晶液经第一固液分离装置 S1 连续离心固液分离，过滤出 D,L-蛋氨酸粗产品，结晶母液待用；D,L-蛋氨酸粗产品用固体输送设备以约 35Kg/h 的速度定量送入洗涤器 R4 中螺旋打浆洗涤，同时向洗涤器 R4 中连续输入 60Kg/h 的水，将洗涤器 R4 中物料温度控制在 30℃ 下，固体物料在洗涤器 R4 中停留时间为 10 分钟，将经洗涤器 R4 连续打浆洗涤后的混合液经第二固液分离装置 S2 连续离心固液分离，洗涤滤液并入结晶母液中，过滤出的 D,L-蛋氨酸滤饼在 N_2 保护下于 130℃ 进行气流烘干，得到 27.8Kg/h D,L-蛋氨酸成品。按 GB-T17810-2009 饲料级 DL-蛋氨酸质量标准进行检测，蛋氨酸含量达 99.3%，基于 3-甲硫基丙醛的总摩尔反应收率为 93.3%。

将结晶母液和洗涤滤液以 1106 Kg/h 的速度连续送入 KHCO_3 分解塔 T7 中，在 120℃ 下停留 3 小时，使母液中的碳酸氢钾完全分解成碳酸钾，同时从塔顶蒸出 245Kg/h 的水和 7Kg/h 的 2-乙基己醇，蒸出的水中以 60Kg/h 循环至洗涤器 R4 中打浆使用，185Kg/h 用于 CO_2 和 NH_3 吸收塔 T2 中；蒸出的 2-乙基己醇循环至连续萃取塔 T4 中使用；分解放出的 CO_2 气体经压缩后用于连续结晶器 T6 酸化结晶过程；在塔底排出含碳酸钾溶液的母液经冷却后循环至 HCN 吸收塔 T1 吸收氢氰酸过程中。

权 利 要 求 书

1、一种清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其步骤包括：

(1) 以 3-甲硫基丙醛、KCN 溶液、 NH_4HCO_3 溶液为原料，在逐步升温的管道反应器中连续反应制备出 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲反应液；

(2) 将上述 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲反应液泄压脱出 NH_3 和 CO_2 后送入另一管道反应器中进行分解皂化反应，得到皂化反应液；

(3) 将皂化反应液通过解吸脱除在分解皂化反应中产生的 NH_3 和 CO_2 ，得到 D,L-蛋氨酸钾溶液；

(4) 将步骤 (2)、步骤 (3) 脱出的 NH_3 和 CO_2 用水喷淋吸收得到 NH_4HCO_3 溶液，直接用作步骤 (1) 的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲制备的原料；

(5) 将步骤 (3) 得到的 D,L-蛋氨酸钾溶液降温，用有机溶剂进行逆流连续萃取；有机溶剂层经蒸馏，回收的有机溶剂直接回到逆流连续萃取中使用，蒸馏后的残液作为废液处理；

(6) 步骤 (5) 逆流连续萃取的水层送入连续结晶器中，同时向连续结晶器中压入 CO_2 气体进行酸化，使连续结晶器中反应液的 pH 值为 6~9，得到结晶混合液；

(7) 将结晶混合液固液分离，得到 D,L-蛋氨酸粗产品、结晶母液；将 D,L-蛋氨酸粗产品用水洗涤、固液分离后得到 D,L-蛋氨酸滤饼、洗涤滤液；

(8) D,L-蛋氨酸滤饼在惰性气体保护下烘干，得到 D,L-蛋氨酸产品；

(9) 将步骤 (7) 的结晶母液和洗涤滤液合并后送入分解塔中，使其中的 KHCO_3 完全分解成 K_2CO_3 并释放出 CO_2 气体；释放出的 CO_2 气体经压缩后送入步骤 (6) 的连续结晶器中用于酸化结晶过程；

(10) 将步骤 (9) 得到的含有 K_2CO_3 母液用于吸收 HCN 气体以制备 KCN 溶液，所得的 KCN 溶液用作步骤 (1) 的 5-(β -甲硫基乙基)乙内酰脲制备的原料。

2、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其特征在于，所述的步骤 (1) 中，3-甲硫基丙醛：KCN： NH_4HCO_3 的摩尔比为 1：1~1.1：2~3。

3、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其特征在于，所述的步骤 (1) 中，管道反应器在 50~150℃ 范围内逐步升温，反应时间为 3~15 分钟。

4、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其特征在于，所述的步骤 (2) 中，分解皂化反应的温度为 140~220℃，时间为 2~15 分钟。

5、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法，其特征在于，所述的步

骤(5)中, D,L-蛋氨酸钾溶液降温至 0~40℃, 再用相对于 D,L-蛋氨酸钾溶液重量 0.5~2 倍的有机溶剂进行逆流连续萃取。

6、根据权利要求 1 或 5 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法, 其特征在于, 所述的步骤(5)中, 逆流连续萃取所用的有机溶剂是甲苯、乙苯、二甲苯、正丁醇、异丁醇、正戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、仲戊醇、3-戊醇、叔戊醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、2-甲基戊醇、庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-乙基己醇、2-辛醇、辛醇、3,5,5-三甲基己醇、乙醚、甲基叔丁基醚、异丙醚、正丙醚、正丁醚、异戊醚、己醚、2-甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚、3-甲基苯甲醚、乙基苄基醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚或乙二醇二丁醚中的一种或几种。

7、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法, 其特征在于, 所述的步骤(6)中, 连续结晶的温度为 0~40℃, 反应液在连续结晶器中停留时间为 0.5~5 小时。

8、根据权利要求 1 所述的清洁的 D,L-蛋氨酸制备方法, 其特征在于, 所述的步骤(9)中, 分解塔的温度为 110~160℃, 分解塔的压力为 0.15~0.8MPa, 分解反应时间为 1~4 小时。