



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114957025 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210738392.6

C07C 229/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.27

(71) 申请人 北京君德同创生物技术股份有限公司

地址 100089 北京市海淀区上地三街9号B座B601室

申请人 固安君德同创生物工程有限公司

(72) 发明人 刘伟国 尹立军 田耀耀 蒋青荣 刘少帅 尹超 杨立彬 杨竹青

(74) 专利代理机构 北京维正专利代理有限公司 11508

专利代理师 李爱民

(51) Int. Cl.

C07C 227/40 (2006.01)

C07C 227/42 (2006.01)

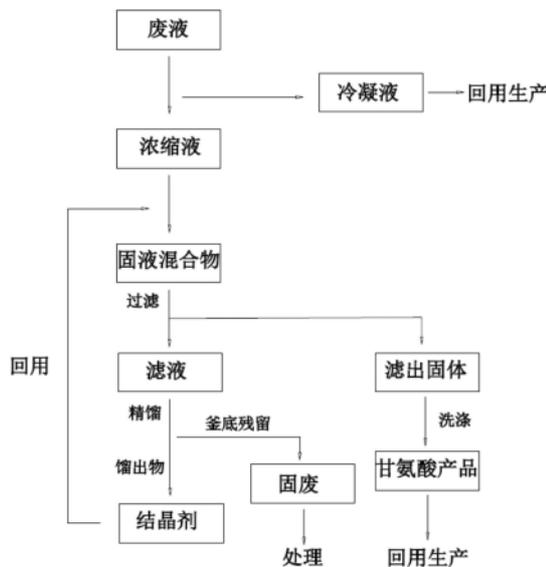
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种从胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法

(57) 摘要

本申请涉及工业废水处理回收领域,具体公开了一种胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其包括以下步骤:(1)浓缩:胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;所述减压蒸发环境压强为0.05-0.2atm,所述减压蒸发的温度为40-90℃,废液中固含量达到40wt%-60wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;(2)结晶:浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置至完全分层;(3)固液分离:将静置后得到的上层物料经过离心、滤膜、真空后过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸产品。本申请的方法具有可以高效回收生产废液中原料的优点。



1. 一种胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 浓缩:胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

所述减压蒸发环境压强为0.05-0.2atm,所述减压蒸发的温度为40-90℃,废液中固含量达到40wt%-60wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;

(2) 结晶:浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置;

(3) 固液分离:将静置后的物料过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即成为甘氨酸产品。

2. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:步骤(1)浓缩液中固含量达到45wt%-55wt%时,停止浓缩。

3. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法及其应用,其特征在于:所述结晶剂选自甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇和甘油。

4. 根据权利要求4所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法及其应用,其特征在于:所述结晶剂为乙醇。

5. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:步骤(2)中结晶剂与浓缩液的体积比为0.8-1.2:1。

6. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:步骤(2)中结晶剂与浓缩液的体积比为1:1。

7. 根据权利要求1或4或5所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:步骤(2)中,保持浓缩液温度40-50℃,加入结晶剂,并控制浓缩液在35-45℃的条件下结晶。

8. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:步骤(3)中过滤方式选自滤膜分离、离心分离、真空减压分离或加压分离中的任意一种。

9. 根据权利要求1所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:还包括步骤:(4)精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,回收结晶剂。

10. 根据权利要求9所述的胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,其特征在于:精馏温度为55~200℃。

一种从胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及工业废水回收领域,尤其涉及一种从胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法。

背景技术

[0002] 胍基乙酸的常见生产工艺为,以水为反应介质,用氨基乙酸和氨基氰作为原料在碱性条件下进行反应,该反应在合成胍基乙酸的同时有少量的副反应进行,伴随着副反应的进行,不可避免地有副产物生成,这些副产物主要包括双氰胺以及三聚氰胺等氰胺聚合物。为保证较高的产品质量及反应效率,反应原料中通常采用增加氨基乙酸即甘氨酸的比例来降低副反应的发生。由此导致生产过程中废液中存在大量的甘氨酸,即使通过母液套用等工艺仍会存在大量甘氨酸浪费的情况。

发明内容

[0003] 为了减少当前生产工艺中甘氨酸浪费严重导致生产成本较高的情况,本申请提供一种从胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法

本申请提供一种胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,采用如下的技术方案:

一种胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法,包括以下步骤:

(1) 浓缩:胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

所述减压蒸发环境压强为0.05-0.2atm,所述减压蒸发的温度为40-90℃,废液中固含量达到40wt%-60wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;

(2) 结晶:浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置;

(3) 固液分离:将静置后的物料过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸产品。

[0004] 优选的,步骤(1)浓缩液中固含量达到45wt%-55wt%时,停止浓缩。

[0005] 优选的,其特征在于:所述结晶剂选自甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇和甘油。

[0006] 优选的,其特征在于:所述结晶剂为乙醇。

[0007] 优选的,步骤(2)中结晶剂与浓缩液的体积比为0.8-1.2:1。

[0008] 优选的,步骤(2)中结晶剂与浓缩液的体积比为1:1。

[0009] 在上述技术方案中,通过对结晶剂与浓缩液体积比的调整,从而促进了甘氨酸在结晶剂中结晶,并且降低了甘氨酸的溶解性,从而提高了甘氨酸的收率。同时结晶剂可以对浓缩液中的其他杂质进行溶解,进而提高了甘氨酸的纯度。

[0010] 优选的,步骤(2)中,保持浓缩液温度40-50℃,加入结晶剂,并控制浓缩液在35-45℃的条件下结晶。

[0011] 通过调整浓缩液结晶时的温度,降低甘氨酸的结晶速度,从而提高优选的,步骤(3)中过滤方式选自滤膜分离、离心分离、真空减压分离或加压分离中的任意一种。

[0012] 优选的, 胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法还包括步骤:

(4) 精馏: 对步骤(3)所得的滤液精馏, 回收结晶剂。

[0013] 胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法精馏温度为55~200℃。

[0014] 综上所述, 本申请具有以下有益效果:

1、由于本申请通过对废液进行浓缩, 结晶, 过滤处理, 从而对胍基乙酸生产废液中的甘氨酸进行了回收, 并且回收的甘氨酸收率高, 纯度高, 可回用与胍基乙酸中进行再生产。

附图说明

[0015] 图1是本申请提供的方法的流程图;

图2是本申请实施例3回收的甘氨酸与食品级甘氨酸的显微照片;

图3是本申请实施例3回收的甘氨酸与食品级甘氨酸的液相色谱图。

具体实施方式

[0016] 以下结合附图和实施例对本申请作进一步详细说明。

[0017] 本申请使用胍基乙酸生产废液作为处理原料, 取胍基乙酸正常生产的废液10批次, 测定废液中各组分的含量, 测定结果如下:

表1, 废液中各组分含量

组分	含量 wt%										平均含量%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
胍基乙酸	0.73	0.68	0.72	0.71	0.70	0.68	0.69	0.72	0.73	0.69	0.71
单氰胺	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03
双氰胺	1.62	2.66	2.85	1.95	3.25	2.75	1.86	1.72	2.55	3.02	2.42
三聚氰胺	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
甘氨酸	10.83	10.25	9.45	9.63	8.12	9.30	10.10	9.36	10.00	9.33	9.64

由此可以, 对胍基乙酸生产废液中回收的甘氨酸, 废液中主要杂质为胍基乙酸、单氰胺、双氰胺、三聚氰胺。因此需要处理手段, 将甘氨酸与上述杂质分离。从而对甘氨酸进行回收。

[0018] 实施例1

一种从胍基乙酸生产废液中回收甘氨酸的方法, 包括以下步骤:

(1) 浓缩: 对胍基乙酸废液进行减压蒸发, 得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm, 减压蒸发的温度为80℃, 废液中固含量达到40wt%时, 停止浓缩, 得到浓缩液; 蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液;

(2) 结晶: 浓缩液降温至40℃后, 向浓缩液中加入结晶剂, 同时搅拌, 浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌, 静置结晶;

结晶剂为乙醇, 结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离: 对步骤(2)所得产物进行过滤, 并用结晶剂洗涤滤出固体, 所得产物经干燥后即甘氨酸。

[0019] 结晶温度保持在 $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^{\circ}\text{C}$,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0021] 实施例2

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $45\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为 $1:1$;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。

[0022] 结晶温度保持在 $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^{\circ}\text{C}$,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0024] 实施例3

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $50\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为 $1:1$;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。

[0025] 结晶温度保持在 $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^{\circ}\text{C}$,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0027] 实施例4

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $55\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为 $1:1$;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。

[0028] 结晶温度保持在 $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^{\circ}\text{C}$,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0030] 实施例5

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到60wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0031] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0032] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为78±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0033] 实施例6

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为甲醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0034] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0035] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为65±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0036] 实施例7

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙二醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0037] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0038] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为197±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0039] 此时流出组分含有乙二醇和水,由于水分部分水分不影响乙二醇的再次使用,因此得到的197±1℃以下的馏出物可以直接回用与下次的废液处理中。

[0040] 实施例8

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为异丙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0041] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0042] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为82±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0043] 实施例9

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为正己烷,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0044] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0045] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为69±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0046] 实施例10

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为环己烷,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0047] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0048] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为81±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0049] 实施例11

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为N,N-二甲基甲酰胺,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0050] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0051] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,馏出温度为153±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0052] 馏出物中含有N,N-二甲基甲酰胺和水,水的存在不影响N,N-二甲基甲酰胺作为结晶剂回用于下次废液处理,因此得到的153±1℃以下的馏出物可以直接回用于下次的废液处理中。

[0053] 实施例12

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为0.8:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0054] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0055] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为78±1℃,回收结晶剂,精馏出90%液体后停止蒸馏,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0056] 实施例13

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1.2:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0057] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0058] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为78±1℃,回收结晶剂,釜底残余液体冷却后作为固废处理。

[0059] 对比例1

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到35wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0060] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0061] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为78±1℃,回收结晶剂。

[0062] 对比例2

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到65wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0063] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0064] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为78±1℃,回收结晶剂。

[0065] 对比例3

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为乙酸乙酯,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0066] 结晶温度保持在40℃±3℃。

[0067] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为77±1℃,回收结晶剂。

[0068] 对比例4

(1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;

减压蒸发环境压强为0.1atm,减压蒸发的温度为80℃,废液中固含量达到50wt%时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液

(2) 结晶:浓缩液降温至40℃后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;

结晶剂为丙酮,结晶剂与浓缩液的体积比为1:1;

(3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即为甘氨酸。

[0069] 结晶温度保持在40℃±3℃。

- [0070] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $56.5 \pm 1^\circ\text{C}$,回收结晶剂。
- [0071] 对比例5
- (1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;
减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $50\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液
- (2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;
结晶剂为N,N-二甲基乙酰胺,结晶剂与浓缩液的体积比为 $1:1$;
- (3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。
- [0072] 结晶温度保持在 $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。
- [0073] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $166 \pm 1^\circ\text{C}$,回收结晶剂。
- [0074] 馏出物中含有N,N-二甲基乙酰胺和水,水分的存在不影响N,N-二甲基乙酰胺作为结晶剂回用于下次废液处理,因此得到的 $166 \pm 1^\circ\text{C}$ 以下的馏出物可以直接回用于下次的废液处理中。
- [0075] 对比例6
- (1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;
减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $50\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液
- (2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;
结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为 $0.5:1$;
- (3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。
- [0076] 结晶温度保持在 $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。
- [0077] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^\circ\text{C}$,回收结晶剂。
- [0078] 对比例7
- (1) 浓缩:对胍基乙酸废液进行减压蒸发,得到浓缩液;
减压蒸发环境压强为 0.1atm ,减压蒸发的温度为 80°C ,废液中固含量达到 $50\text{wt}\%$ 时,停止浓缩,得到浓缩液;蒸出气体经过冷凝收集后得到冷凝液
- (2) 结晶:浓缩液降温至 40°C 后,向浓缩液中加入结晶剂,同时搅拌,浓缩液与结晶剂充分混合后停止搅拌,静置结晶;
结晶剂为乙醇,结晶剂与浓缩液的体积比为 $1.5:1$;
- (3) 固液分离:对步骤(2)所得产物进行过滤,并用结晶剂洗涤滤出固体,所得产物经干燥后即甘氨酸。
- [0079] 结晶温度保持在 $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。
- [0080] (4) 精馏:对步骤(3)所得的滤液精馏,精馏时馏出温度为 $78 \pm 1^\circ\text{C}$,回收结晶剂。
- [0081] 实施例1-13,对比例1-7参数变化及所得的甘氨酸收率纯度如表2。
- [0082] 表2,实施例1-13,对比例1-7部分参数变化及所得的甘氨酸收率纯度

组别	固含量 /wt%	结晶剂剂	结晶剂剂： 浓缩液/V:V	收率/%	纯度/%
实施例 1	40	乙醇	1:1	67.32	98.03
实施例 2	45	乙醇	1:1	82.14	99.55
实施例 3	50	乙醇	1:1	86.92	99.85
实施例 4	55	乙醇	1:1	91.23	98.37
实施例 5	60	乙醇	1:1	94.33	98.01
实施例 6	50	甲醇	1:1	70.42	98.23
实施例 7	50	乙二醇	1:1	66.66	98.79
实施例 8	50	异丙醇	1:1	64.12	98.55
实施例 9	50	正己烷	1:1	76.58	99.31
实施例 10	50	环己烷	1:1	68.73	99.06
实施例 11	50	DMF	1:1	65.43	98.28
实施例 12	50	乙醇	0.8:1	87.21	98.67
实施例 13	50	乙醇	1.2:1	74.33	99.86
对比例 1	35	乙醇	1:1	48.3	99.32
对比例 2	65	乙醇	1:1	101.3	82.23
对比例 3	50	乙酸乙酯	1:1	67.65	93.24
对比例 4	50	丙酮	1:1	65.32	82.41
对比例 5	50	DMAC	1:1	57.22	94.23
对比例 6	50	乙醇	0.5:1	87.67	93.24
对比例 7	50	乙醇	1.5:1	83.24	99.86

通过表2,参考实施例1-5和对比例1、2可以看出,随着浓缩液中固含量的增大,甘氨酸的收率逐渐增大,但是当固含量大于50wt%,会导致所得的甘氨酸纯度降低。当固含量大于65时,所得的甘氨酸收率大于100%,原因可能是有部分杂质掺杂在甘氨酸内,从而导致甘氨酸的纯度降低,而收率增大。

[0083] 参考实施例3、6-11可以看出,甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、正己烷、环己烷、N,N-二甲基甲酰胺均可以促进甘氨酸结晶剂,同时使得获得甘氨酸的收率不小于64.12%,纯度不小于98.25。其中当选择乙醇作为结晶剂剂时,甘氨酸的收率可以达到86.92%,纯度可以达到99.85%。

[0084] 参考实施例3、11、12和对比例6、7可以看出,结晶剂剂和浓缩液的用量比会影响产物甘氨酸的纯度和收率,当结晶剂剂与浓缩液比例在0.8-1.2:1时,所得甘氨酸的纯度和收率都比较优,符合回用正常生产的要求。而当结晶剂剂与浓缩液比例降低,会导致甘氨酸的纯度降低,而当结晶剂剂与浓缩液的比例大于1.2,则影响甘氨酸的收率,从而产生浪费。

[0085] 处理产物的确认

如图2所示,将实施例3所得的甘氨酸晶体与食品级甘氨酸晶体同时放在显微镜下观察对比。

[0086] 显微观察显示,回收的甘氨酸晶体纯度较高,且晶型与食品级甘氨酸晶型一致。

[0087] 如图3所示,对实施例3所得的甘氨酸晶体与食品级甘氨酸晶体液相色谱分析,谱图显示,回收的甘氨酸与食品级甘氨酸在峰型及分离时间上一致。

[0088] 综合以上判断,回收的物质为甘氨酸。

[0089] 应用例,冷凝液与甘氨酸的回用效果

(1) 称取实施例3步骤(3)得到的甘氨酸180.17g,单氰胺(有效含量30%)280.27g,氢氧化钠6g;

(2) 水浴升温,四口烧瓶中加入475ml实施例3步骤(1)回收的冷凝液,升温至80℃后加入甘氨酸,搅拌3~4分钟后加入氢氧化钠,并用25ml冷凝液冲洗烧杯;

(3) 待温度升至约85℃后开始滴加单氰胺,3小时左右滴完,温度控制在86~88℃;

(4) 单氰胺滴完后继续保温2小时,温度维持在86~88℃;

(5) 保温结束后关闭水浴,继续搅拌,使物料自然降温至30℃;

(6) 将物料进行真空抽滤,收取滤渣置于80℃烘干,样品称重并送检。

[0090] 经称重,试验获得胍基乙酸210.03g,收率为89.67%;胍基乙酸纯度为98.92%。产品收率及纯度均符合正常生产的要求。

[0091] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

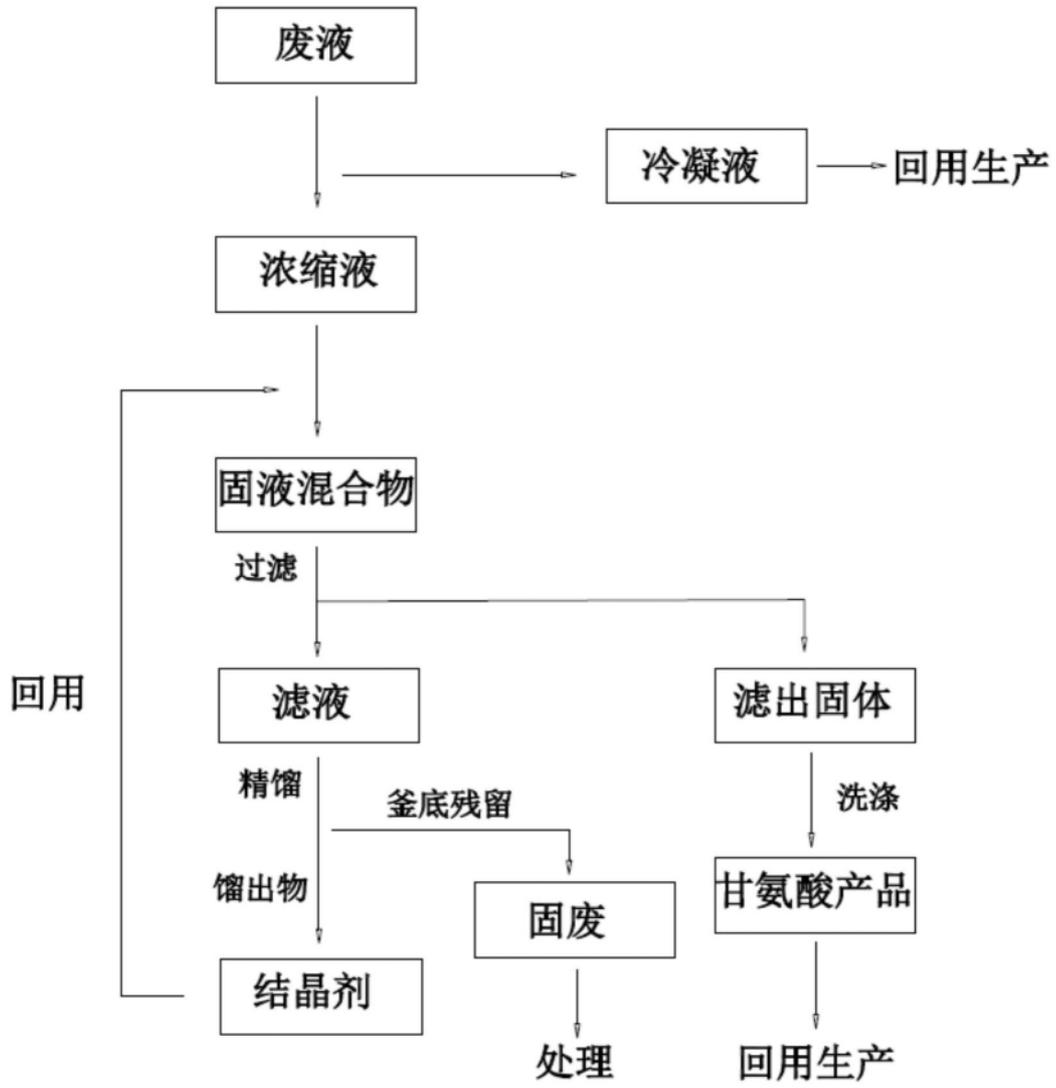


图1

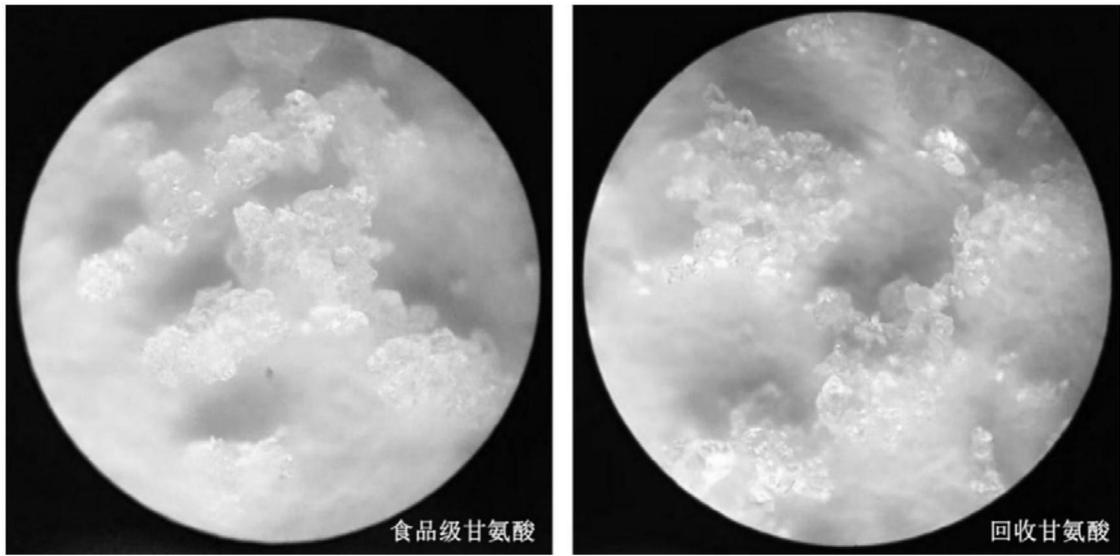


图2

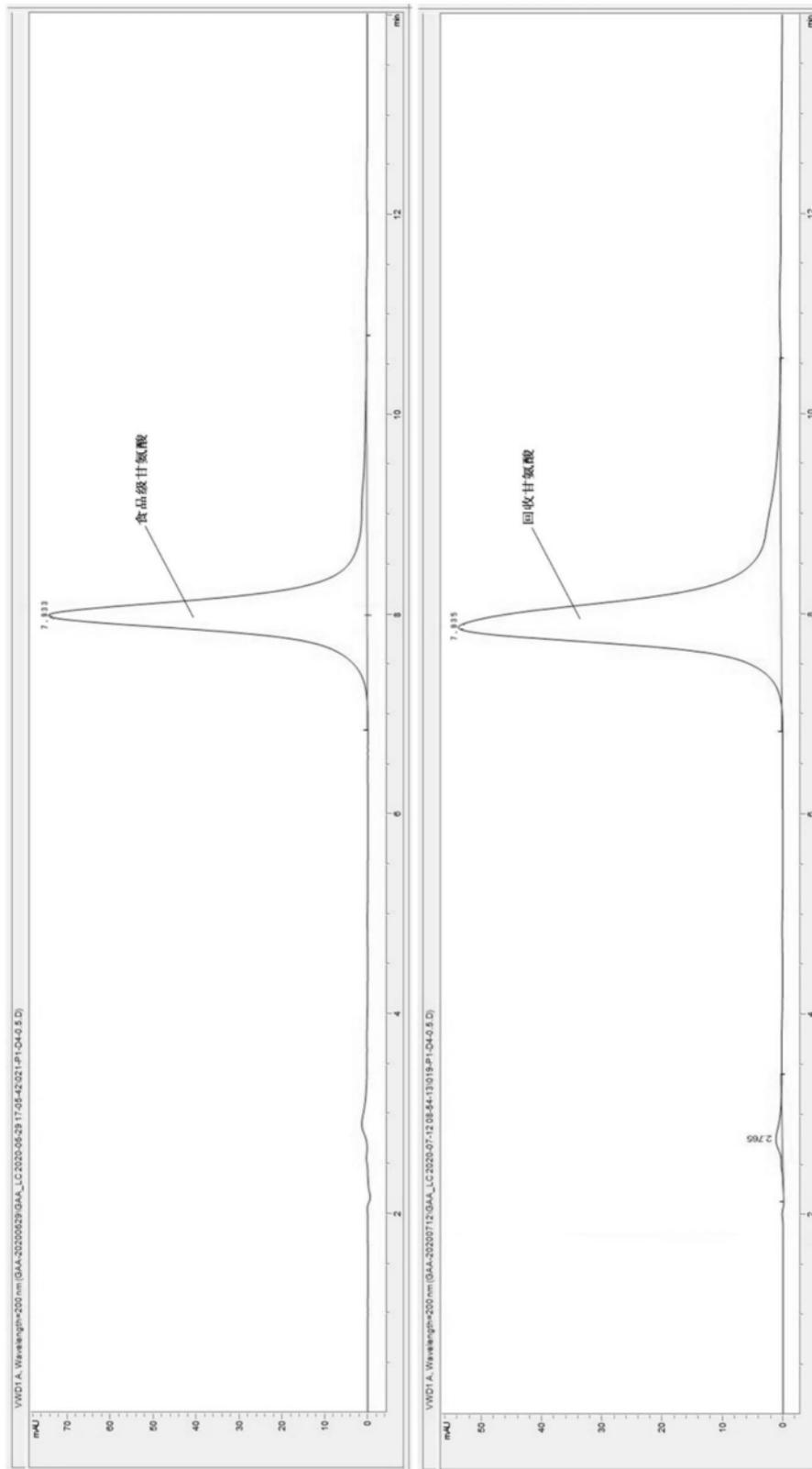


图3