

蛋氨酸生产工艺及核心制备技术研究进展

刘帮林

宁夏紫光天化蛋氨酸有限责任公司

DOI:10.12238/ems.v4i3.5481

[摘要] 作为生物、医药、食品等领域的重点需求对象,蛋氨酸的生产与制备过程已经成为行业内所关注的热点,同时也受到更高的要求。文章针对蛋氨酸在人们日常中所起的作用展开讨论,分析了其目前的供需与生产状况,同时详细论述了蛋氨酸生产工艺及核心制备技术目前的研究进展。

[关键词] 蛋氨酸; 生产工艺; 核心制备技术; 研究进展

中图分类号: F061.1 **文献标识码:** A

Research Progress of Methionine Production Technology and Core Preparation Technology

Banglin Liu

Ningxia Ziguang Tianhua Methionine Co., Ltd

[Abstract] As the key demand object in the fields of biology, medicine and food, the production and preparation process of methionine has become the focus of attention in the industry, but also subject to higher requirements. This paper discusses the role of methionine in people's daily life, analyzes its current supply, demand and production status, and discusses in detail the current research progress of methionine production technology and core preparation technology.

[Key words] methionine; production process; core preparation technology; research progress

前言

我国蛋氨酸需求量巨大,但国内大型生产企业相对较少且在生产技术上不够成熟,无法满足市场的需求。因此,对蛋氨酸生产工艺与制备技术进行深入的研究分析是十分必要的,有助于国内蛋氨酸生产企业的发展。

1 蛋氨酸的概述

1.1 蛋氨酸产品分类

目前,在国内、国际上已上市的蛋氨酸主要有固体蛋氨酸、液态羟基蛋氨酸(MHA)、液体蛋氨酸钠盐和固体羟基蛋氨酸钙盐。饲料消费以固体蛋氨酸和液态羟基蛋氨酸为主导。

目前,液态蛋氨酸的市场份额约为40%,而固态蛋氨酸的市场份额约为60%。液体蛋氨酸可以通过专用的喷洒装置进行进料,从而可以实现精确的计量和均匀的搅拌,避免了固态蛋白在贮存和运送过程中有可能发生的爆炸性危险。因此,规模较大、自动化程度较高的生产企业更愿意采用液态蛋氨酸。在中国等发展中国家,由于禽类产业的逐渐融合,以及养殖工业化和自动化程度的提高,液态蛋氨酸的需求量会比固态蛋氨酸的需求量更大。

从生产技术上看,蛋氨酸生产方法目前主要采用的是化学合成法和发酵法。由于发酵法的得出率比化学合成法低得多,所以世界各地的生产厂家都采用了化学合成法来生产蛋氨酸。

目前广泛使用的化学合成法工艺是由甲醇和丙烯制备甲硫醇和丙烯醛,在经过反应生成甲硫基丙醛,甲硫基丙醛进行缩合水解最终获得产物甲硫氨酸。

由于蛋氨酸的制备过程十分烦琐,不仅要有丰富的技术和资金,而且还要接受严格的环保和安全管理,所以能够安全、稳定地大规模进行蛋氨酸的生产厂家屈指可数。^[4]

1.2 蛋氨酸的作用

蛋氨酸的具体应用遍及医学、食品添加剂、饲料添加剂等多个行业范畴。蛋氨酸不光接入甲基移动、磷代谢和肾上腺素、胆碱和肌酸的合成,也是蛋白质合成和皮肤的原材料。蛋氨酸的摄取途径只有通过食物来获取。可刺激家畜加速成长,增加瘦肉,收缩饲养时间。畜禽缺乏蛋氨酸的情况下,具体可能会出现生长迟缓、体重下降、肝肾功能受损,同时出现一定的肌肉萎缩、毛发质量变差等特征。^[1]

1.3 蛋氨酸供需及生产现状

近年来,全球蛋氨酸的需求量表现为逐年递增,我国亦如此。而需求上涨的同时供应端却难以应对,导致了蛋氨酸市场供应关系失衡的现象,最终体现在蛋氨酸的价格大幅度的上涨,尤其是国内。同时,我国国内饲料工业在近些年来成长速度较快,对于蛋氨酸的需求量大幅上涨。目前产量远远无法应对国内饲料工业快速成长的需求,需要从海外进口解决。但目前国内水产

养殖业处于下滑状态, 蛋氨酸市场普遍上涨。

2 蛋氨酸的生产和制备工艺

目前常用的生产方法有: 生物酶拆分法、微生物发酵法和化学合成法。采用生物酶拆分法, 经济效益极低, 但排污指标高; 发酵法的产品产量较少, 缺乏产业化的应用前景。所以, 目前世界上蛋氨酸的生产多以化学法为主, 而对其进行的研究则侧重以甲硫基乙基乙内酰脲(海因)为原料的水解及随后的晶体提炼加工。^[4]

2.1 酶解与微生物发酵

微生物发酵蛋氨酸产率低, 而所需成本投入高。它没有工业生产价值, 因此对它的研究很少。蛋氨酸可利用酶催化或微生物发酵合成。另外, 蛋氨酸也可以发酵制备, 但收率不高, 不适用于工业化生产的投入。

2.2 化学合成

蛋氨酸的化学合成方法有乳糖法、丙二酸法、固液相转移催化法和海因法。蛋氨酸是通过固液相转移催化而不是水解获得的。产物选择性好, 收率高。然而这种工艺下生产投入比重较大, 难以促成工业化生产中的大规模使用。在氨溶液中, 在生物催化剂的作用下进行水解, 转变为甲硫氨酸氨溶液。分离和蒸馏后, 除去氨并结晶出蛋氨酸。该法律降低了能源成本和废物污染。近年来, 从丙酮化物合成蛋氨酸的研究较多。该方法制备蛋氨酸所应用的原材料成本较低、工艺流程短, 且生产过程中损耗低的同时具有高产量, 是当下全球范围内普遍认可的蛋氨酸制备方式。^[2]

目前, 海因法合成蛋氨酸的生产一般应用与几家大型跨国公司。蛋氨酸生产路线相似, 差别不大。生产所关系到的关键技术重点聚焦在蛋氨酸合成、蛋氨酸水解和结晶工艺优化。丙酮化物的合成路线相对不变, 丙酮化物水解物和蛋氨酸晶体的生产工艺比较鲜见为外界所关注。温度通常为50-200摄氏度。碱性溶液通常为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钾、碳酸铵等物质。由于溶液呈碱性, 蛋氨酸以金属盐的方式出现, 水解后的蛋氨酸经酸化可结晶成蛋氨酸。不同工艺的副产品是不同的。最常见的副产品是硫酸钠、氯化钠、硫酸铵、碳酸钙等。

蛋氨酸结晶精制工艺一般结晶度大, 堆积密度小, 粉刺多。片状晶体易破碎, 固液分离能力差。根据表面化学, 当溶液从溶液中沉淀出来时, 晶体的结晶是一个“划痕”过程。由于表面拉力的缘故, 当蛋氨酸浓度达到过饱和时结晶析出。

同时, 蛋氨酸在水解和酸化后在溶液中结晶。蛋氨酸的特性之一就是其在溶液中时显示有相当的溶解度, 会在溶液中出现多层膜, 这会对制备过程中蛋氨酸的产出率造成影响, 是以需要采用一些手段提升结晶过程中的产出率。主要方法有: 一是分批结晶, 即将水解后的蛋氨酸溶液经多次酸化浓缩, 结晶后母液中蛋氨酸含量逐渐降低。二是加入丙酮或甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇等低级醇, 加入CO₂诱导结晶。该工艺能够好转分步结晶后蛋氨酸母液过滤不良的问题。三是有机混凝剂的添加, 能够有效地对蛋氨酸的结晶状态加以改变。

通过提供品种或添加有机混凝剂, 可以有效克服这种结晶问题, 并获得多项专利。目前美国一项综合水解结晶工艺, 采取多种物质作为水解和中和介质, 如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠, 然后是二氧化碳中和结晶。该方法可有效控制蛋氨酸二聚体的形成和产物的晶体形貌。

从丙酮酸水解制备蛋氨酸的过程来看, 丙酮酸的合成路线相对稳定。因此, 传统的生产工艺分为两个步骤: 在结晶过程中, 乙酰胺水解制备蛋氨酸。此外, 乙醛的水解需要在一定温度和压力下在碱性环境中进行。一般温度为150-2000c, 压力一般为5-10atm。技术的成长的同时, 固体催化剂也可用来乙酰胺的水解。在较低温度下, 蛋氨酸的产率也大大提高。

水解溶液通常是碱性的。因此, 只有在蛋氨酸酸化后, 蛋氨酸才能以结晶形式提取。蛋氨酸结晶所采用的重要手段是用酸中和蛋氨酸, 在此阶段通过精制得晶体。它通常是具有小体积密度的鳞片状晶体。^[3]

3 蛋氨酸生产行业的发展前景

我国蛋氨酸消费潜力巨大, 每年都必须从国外进口获得。蛋氨酸生产过程中所采用的工艺与所需的原材料价格很大程度上决定着其生产所需要的成本投入。当下国外企业在实现生产成本的控制时, 主要是对原材料的供应采取一定的措施。在原料方面, 国内一些大型石化企业可以供应蛋氨酸生产工艺所需的主要设施与原材料。同时, 我国拥有众多大型丙烯装置和乙烯氧化装备, 在氧化工艺、催化剂、环保、反应工程等方面沉淀了丰富经验, 为丙烯醛的收购提供了保护。然而, 由于我国蛋氨酸产量低, 国内蛋氨酸企业仅有1万家, 远远不能满足国内需求。因此, 在这种情况下, 尽快创立现代化的蛋氨酸企业势在必行。于此同时, 国家层面上也需要杜绝欧洲国家对于蛋氨酸生产制备的垄断, 发展扶持国内蛋氨酸生产企业, 以满足新形势下畜牧业成长的需要。为了不断提升国内企业在全世界市场上的竞争力, 国家在政策上也需要对相关企业进行帮助扶持。

从当下国际市场上对蛋氨酸生产制备技术的研发状况来看, 传统蛋氨酸工业在生产中工艺流程复杂、周期长且成本过高。然而, 由于蛋氨酸在世界范围内巨大的市场需求和广阔的发展前景, 加之国外的技术垄断, 国内大多科研组织、企业和地方政府都十分注重技术研发。近年来, 一些有潜力的蛋氨酸企业开始大规模生产蛋氨酸, 充分考虑地方特色。在生产技术上有了长足的进步, 且在生产成本上也颇具竞争力, 强力地促进了我国蛋氨酸生产产业的成长。

比如, 宁夏东西部科技协作重点工程“年产1万吨氰醇法制蛋氨酸”, 在技术上有了新的突破, 并在此基础上研制出了一套氰醇法(无钠)制备蛋氨酸全产业链生产技术和设备, 突破了国外的饲料级蛋氨酸生产技术垄断。

鉴于常规海水水解制蛋氨酸生产过程中, 氢氧化钠消耗高, 硫酸钠副产量高, 污染物排放和治理污染的压力较大, 因此, 宁夏紫光天化蛋氨酸有限责任公司与重庆紫光化工股份有限公司、天津科技大学等企业和组织联合开展了一系列的研究。国

内首次采用碳酸钠循环水解海因、蛋氨酸钠碳化结晶母液循环技术生产的仪器设备。先后完成了水解、碳酸钠分离和碳化结晶分离的研究,攻克了工艺技术、设备及控制等技术难点,如母液循环等。通过对原料的回收利用,进行了绿色化生产的改进,大幅度减少了氢氧化钠、硫酸量、副产品硫酸钠等产物的消耗,为国内蛋氨酸在世界上处于世界前列奠定了良好的技术条件,同时也使国内蛋氨酸产业技术水平及市场竞争力得到了大幅度提高。

同时,该技术还荣获二十届中国专利优秀奖,将该技术用于10万吨/年蛋氨酸生产装置中后,每年节约氢氧化钠用量7万吨,降低硫酸钠副产品12万吨,具有明显的经济效益和社会效益。^[4]

但需要注意的是,蛋氨酸市场仍将面临激烈的竞争。国外各大蛋氨酸生产企业将依托自身的技术优势,重点发展国内蛋氨酸生产。国内蛋氨酸企业要想摆脱国外的跨国公司,夺取更多的市场份额,就必须面对激烈的市场竞争。但根据现阶段的市场分析,相关企业不断发展壮大的同时对蛋氨酸的需求将会进一步上涨,蛋氨酸的发展前景一片光明。

4 结束语

简言之,我国的蛋氨酸需求大多依靠进口解决,市场存在较大缺口,国内蛋氨酸生产与制备企业具有不错的发展前景。现阶段我国蛋氨酸的生产与制备工艺在技术与设备上还存在不足之处,在生产设备、制备技术等方面还不够成熟,需要对蛋氨酸生产技术与工艺进行加强。

[参考文献]

[1]卿周君.蛋氨酸生产工艺及核心制备技术研究进展[J].化工管理,2015,(036):174.

[2]刘勤,李宏.蛋氨酸合成方法概述[J].氨基酸和生物资源,2011,33(03):46-51.

[3]张立艳.蛋氨酸国内外生产工艺进展[J].上海化工,2012,(08):30-34.

[4]高文亮,李林凤,张静静,等.蛋氨酸生产工艺及核心制备技术研究进展[J].化工进展,2012,31(4):866-872,888.

作者简介:

刘帮林(1982--),男,汉族,重庆市荣昌县人,本科,中级,研究丙烯醛、甲硫醇、氢氰酸、硫化氢、蛋氨酸等。