

6  
А-29

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР  
МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

На правах рукописи

М. Б. АЙМУХАМЕДОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ  
ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ,  
БЕТАИНА И ИХ ПРАКТИЧЕСКИ  
ВАЖНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва 1965

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР  
МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

М. Б. АЙМУХАМЕДОВА

ПОЛУЧЕНИЕ  
ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ,  
БЕТАИНА И ИХ ПРАКТИЧЕСКИ  
ВАЖНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва 1965

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПРИМЕНЕНИЕ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, БЕТАИНА И ИХ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Глутаминовая кислота—продукт гидролиза растительных и животных белков, находится в клеточном соке многих растений в свободном состоянии или в виде глутамина и пирролидонкарбоновой кислоты. Природная физиологически-активная глутаминовая кислота (и ее соли) принадлежит к L(+)—ряду участвует в синтезе многих жизненно важных белков, например пигментов крови, в регулировании деятельности центральной нервной системы, питания мозговых клеток, обезвреживании чрезвычайно токсичного аммиака, образующегося в процессе обмена веществ в организме.

Глутаминовая кислота и препараты на её основе широко и успешно используются для лечения нарколепсии, азотемии, мышечной дистрофии или невральной мышечной атрофии, нарушений белкового и углеводного обмена, умственной усталости у взрослых и недуга умственной недостаточности у детей, атрофических процессов головного мозга, неврозов, порока сердца, заболеваний печени, почек, мышц, атеросклероза, некоторых видов уремии, последствий менингита, энцефалита, внутричерепной родовой травмы, полимиелита.

Глутамат натрия, как и вообще соли, лучше всасывается кровью (соответственно 70,1% и 16,6%), широко используется в медицине, где он незаменим в качестве консерванта крови, и в пищевой промышленности, где им обрабатывают продукты при консервировании, замораживании и просто при хранении. Это улучшает не только качество и увеличивает сроки хранения, но и повышает физиологическую ценность обработанных продуктов.

Лактам N-триметилглицина, называемый просто бетаином, его хлоргидрат — ацидол — играют в жизнедеятельности организмов, в процессах обмена веществ не менее важную роль, чем глутаминовая кислота и её производные. Бетаин является донатором метильных групп, стимулятором роста, об-

мена и усвоения пищи и кормов. Он также необходим организму человека и животных, как витамины или другие крайне важные составные части пищи и кормов. Кормовой бетаин, выпускаемый в США под маркой «Liquide MC-47» добавляется к корму птиц и животных, что позволяет значительно повысить их продуктивность.

Бетаин, препараты на его основе, ацидол применяются в медицине для лечения при заболеваниях печени, почек, предупреждения склероза, при недостаточной кислотности желудочного сока, а в химико-фармацевтической промышленности — в качестве сред для приготовления медикаментов. Многие производные бетаина являются эффективными антимикробными средствами. Ацидол, как и глутамат натрия, может быть использован при консервировании и обработке продуктов для длительного хранения. Кроме того, бетаин и ацидол являются прекрасными исходными веществами для получения триметиламина, антиоксидантов, растворителей красок, инсектицидов, антикоррозийных покрытий и т. д.

Основными источниками получения глутаминовой кислоты до последнего времени являлись богатые ею (от 18,0—44,3%) животные белки, белки зерновых, некоторых зернобобовых, масличных культур. Однако бурное развитие этой отрасли производства наблюдается в последнее время после перехода на новое сырьё — мелассу и бросовые отходы сепарационных и паточно-спиртовых заводов (щелока и барду), являющихся также единственными источниками для одновременного получения бетаина. Если до 50-х годов в Японии и США производилось из растительных белков соответственно около 6000 и 1500 т глутамата натрия, то после перехода на щелока и барду ежегодная выработка достигла 10000 и 8600—9000 т и продолжает расти. Глутаминовые предприятия на базе нового сырья возникли во Франции — 1000 т, Италии, ФРГ—1800 т, Польше и ряде других стран. В Чехословакии (2500 т из белков пшеницы и кукурузы), в Канаде развёрнуты большие работы, предусматривающие перевод этой отрасли на новое сырьё.

Сахарные заводы Советского Союза перерабатывают ежегодно более 50 млн. т свеклы, из которой кроме сахара, вырабатывается в среднем более 2,0—2,5 млн. т мелассы.

Физико-химическая характеристика меласс сахарных заводов Киргизии за последние 10—15 лет, сравнение наших данных с данными других авторов по Союзу показывают, что более 60% сухих веществ мелассы составляет сахароза, примерно 40% — другие органические и неорганические вещества. Значительную часть первых составляют азотистые соединения,

основными из которых являются бетаин (12,0—14,5%), глутаминовая (5,6—8,0—10%) и аспарагиновая кислоты.

В вышеуказанном количестве мелассы сахарных заводов СССР содержится, следовательно, около 1,55—1,75 млн т сахара, 108,5—122,5 тыс. т глутаминовой кислоты, 155—175 тыс. т бетаина, 434—490 тыс. т поташа и т. д. однако промышленное производство глутаминовой кислоты, бетаина и других аминокислот из этого весьма солидного, ежегодно возобновляемого сырья в СССР пока не налажено.

По данным Госплана СССР на 1958 г. для полного удовлетворения потребности страны необходимо было бы производить ежегодно около 30000 т глутамата натрия и более 60000 т бетаина и ацидола. При этом не было учтено, надо полагать, что глутаминовая кислота может быть заменителем итаконовой кислоты в основном органическом синтезе, а бетаин — исходным сырьём для получения инсектицидов и других ценных химических препаратов.

Часть потребности медицины СССР в глутаминовой кислоте, бетаине и ацидоле в основном удовлетворяется за счет импорта из Венгрии, Чехословакии, потребность консервной и пищевой промышленности в глутамате натрия и животноводства в кормовом бетаине — пока никак не удовлетворяется.

В настоящее время основная часть мелассы перерабатывается на спиртовых и нескольких сепарационных заводах, все аминокислоты, бетаин, а также и другие ценные химические вещества мелассы выбрасываются в канализацию или с бардой, или с черными щелоками.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛУТАМАТА НАТРИЯ, БЕТАИНА, АЦИДОЛА, ХОЛИНА, АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МЕЛАССЫ И БАРДЫ ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ

##### 1. Технологические схемы получения глутаминовой кислоты и глутамата натрия

Некоторое представление о экономичности осуществляемых в мировой практике способов получения глутаминовой кислоты и глутамата натрия можно получить из сравнения данных по расходу основных материалов на производство тонны глутамата натрия на заводе фирмы «Diamalt» (ФРГ) перерабатывающего щелока и барду по химической схеме с совмещенным кислотнo-щелочным гидролизом, на заводе фирмы «Nichon Tensaito» (Япония), где осуществляется микробиологический синтез на углеводном сырье и обычные спосо-

бы выделения и кристаллизации и на опытном заводе фирмы «Degremont» (Франция), где сырьем является или утфеля или меласса сахарных заводов, схема — ионитная, гидролиз — щелочной

Таблица 1

Расход основных материалов на производство 1 тонны глутамата натрия

Наименование материалов	Единица измерения	Наименование схем производств		
		Diamalt	Nichon Tensaito	Degremont
Соляная кислота (32%-ная)	т	6,5	2,7	6,0
Едкий натрий (50%-ный)	»	1,6	0,85	2,0
Сода углекислая	»	0,75	—	—
Окись кальция	»	1,0	—	—
Ионообменные смолы	л	—	—	35,5
П а р	т	50,0	56,0	16,2
В о д а	м <sup>3</sup>	450,0	350,0	230,0
Электроэнергия	квт-ч	2800,0	600,0	250,0
Мочевина, соли магния и фосфора	т	—	0,467	—
Активированный уголь	»	0,1	0,1	0,01
Рабочая сила	чел-ч	100,0	100,0	50,0

Как видно из таблицы 1, наилучшие показатели имеет французский завод. По данным этой фирмы выход глутаминовой кислоты от содержания в сырье 39—40%, одновременно получают очищенные сахарные соки; глутамат натрия, и бетаин пока не вырабатываются.

Не вызывает сомнений, что в нашей стране на первом этапе, наиболее целесообразно создавать глутаминовые заводы по наиболее рациональной, комплексной ионообменной схеме, в основном на базе мелассы. Это позволит отказаться от строительства дорогостоящих (2,5 млн руб.), морально устаревших сепарационных цехов при сахарных заводах, предназначенных для выработки из мелассы некоторого дополнительного количества единственного продукта — сахара и создать современные химические заводы (примерно 0,8 млн. руб), вырабатывающие глутаминовую кислоту, бетаин и их производные, а в перспективе — и другие аминокислоты и основания и одновременно — очищенные сахарные соки для дальнейшей переработки.

## 2. Изучение кривых пропускания растворов мелассы и барды через катионит КУ-2 в Н-форме и методы получения ацидола и холина

Меласса и барда содержит в своем составе, кроме сахара, как было указано выше, весьма сложную и разнообразную смесь неорганических и органических сильных и слабых кислот, оснований и их солей. При выборе катионита необходимо было учитывать что бетаин — внутренняя соль четвертичного аммониевого основания — будет достаточно хорошо улавливаться сильнокислотным катионитом в Н-форме, к каковым

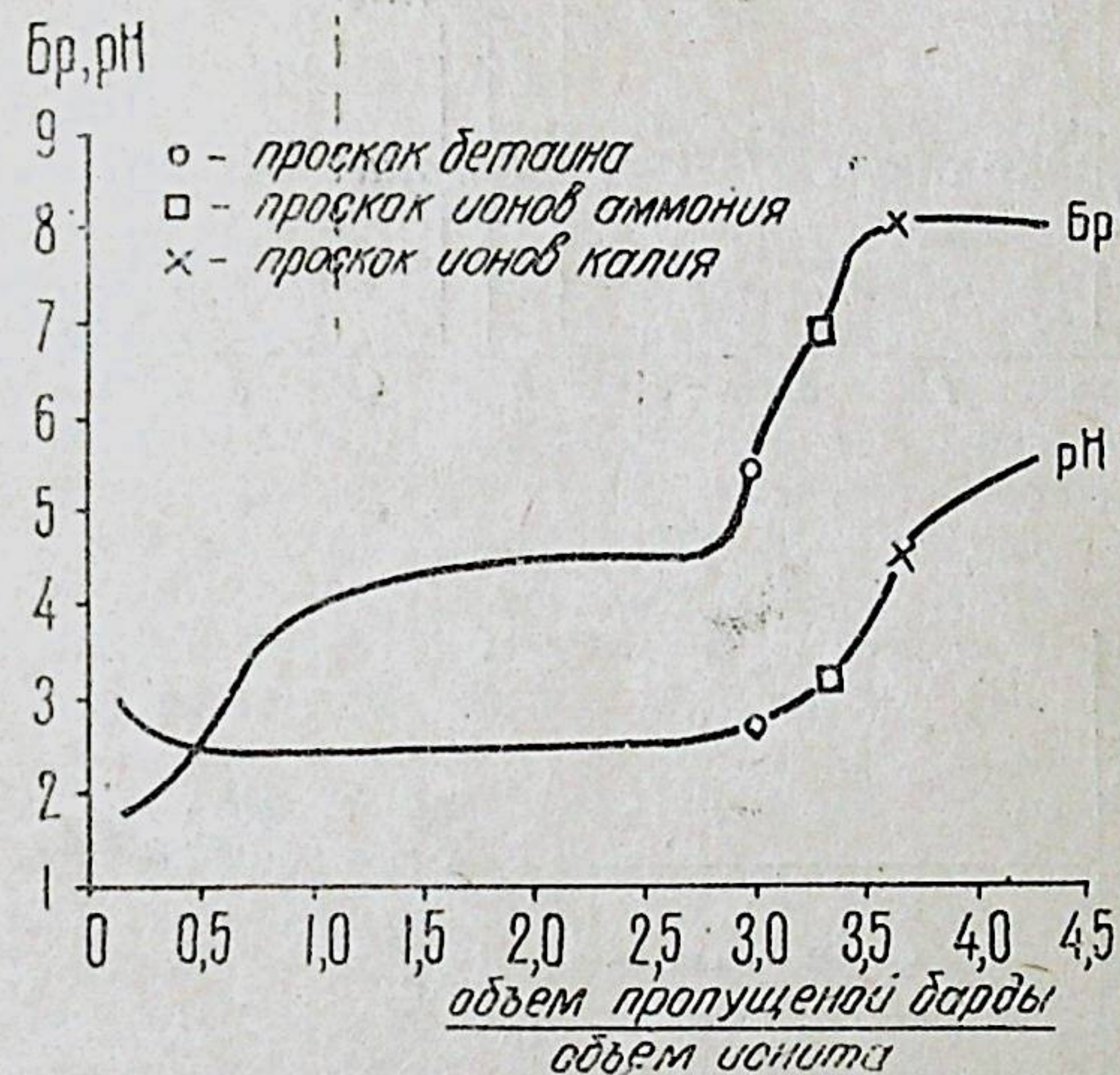


Рис. 1. Кривые изменения % сухих веществ, pH и проскок  $\text{NH}_4$ , бетаина при пропускании барды через КУ-2 в Н-форме.

относится катионит КУ-2. Его динамическая обменная емкость по бетаину, определенная нами при пропускании растворов мелассы и барды, колеблется в пределах 0,0968—0,1437 г/г, или 80,25—122,01 мг экв/г, в зависимости от химического состава раствора и pH-среды, скорости пропускания, температуры.

Изучение кривых пропускания (рис. 1—3) показывает, что основные катионы мелассы и барды, а также бетаин и холин по силе связи с сильнокислотным монофункциональным катио-

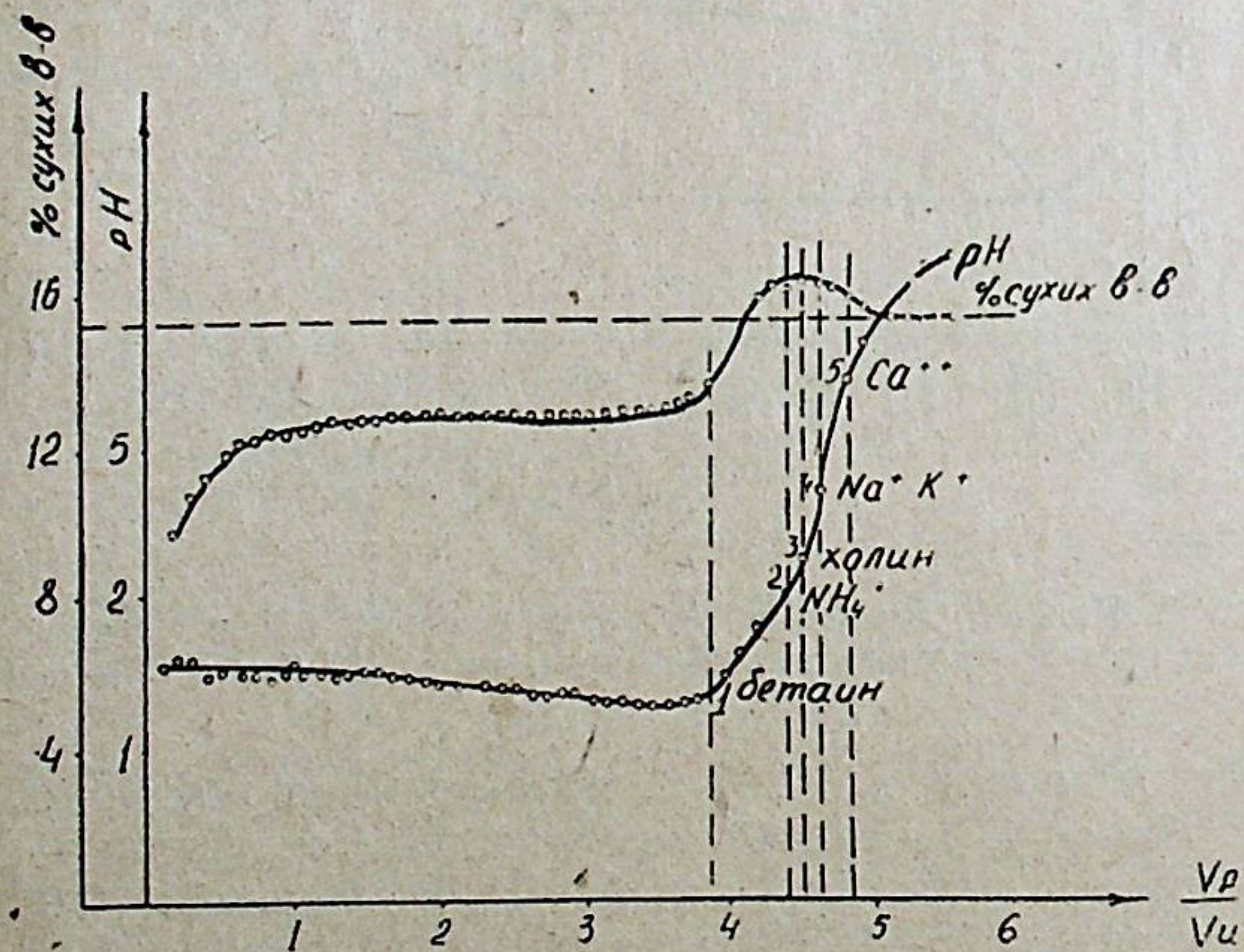
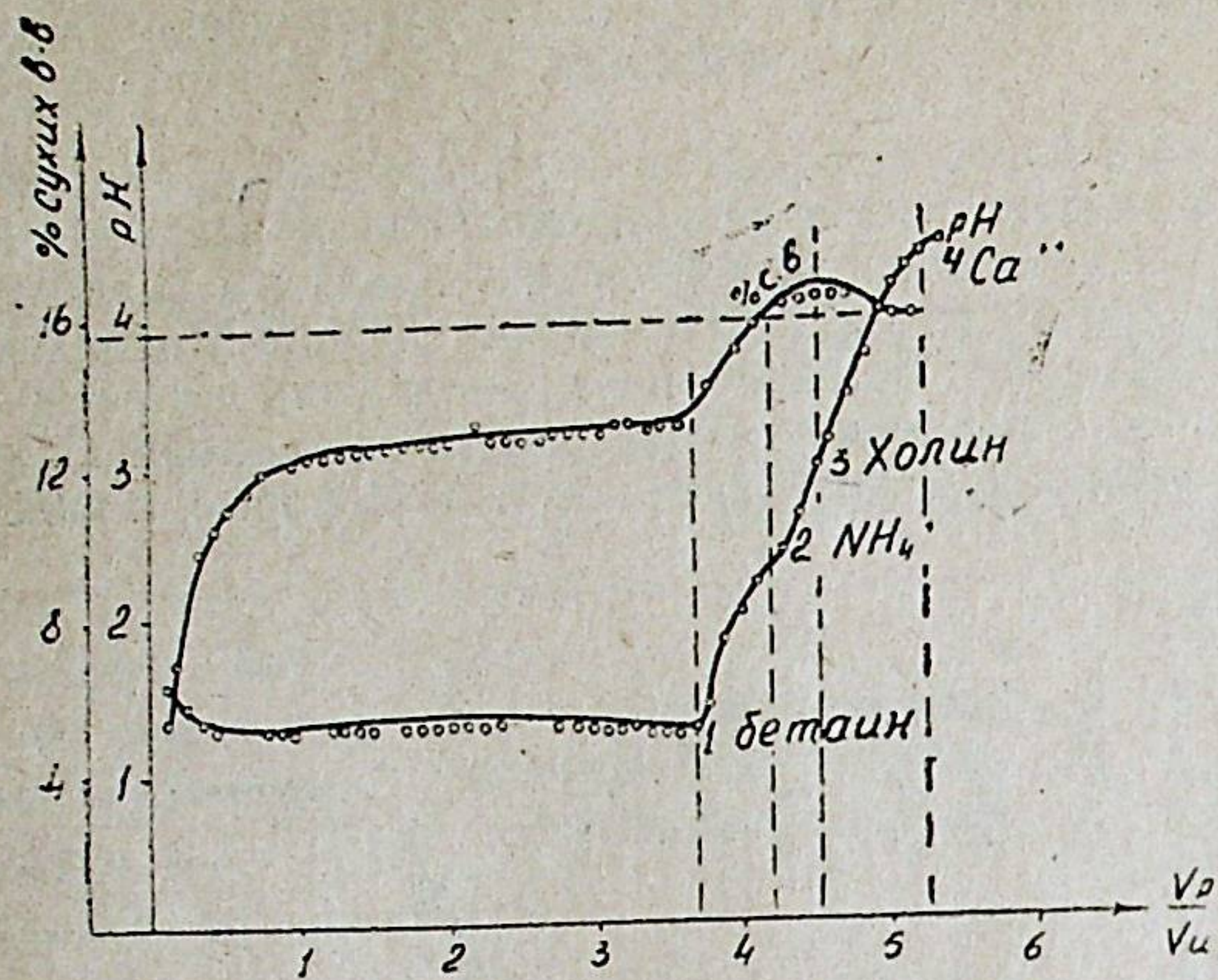


Рис. 2, 3. Кривые изменения % сухих веществ; pH и порядок проскока катионов при пропускании растворов мелассы через КУ-2 в Н-форме.

нитом КУ-2 в Н-форме располагаются в следующий ряд:  $\text{Ca} > \text{Na} \gg \text{K} \gg \text{холин} > \text{NH}_4 > \text{бетаин}$ . Следовательно, из указанных здесь слабее всех удерживается катионитом бетаин и каждый предыдущий может вытеснить его с колонки. Так, при пропускании растворов мелассы и особенно барды до явного «проскока» бетаина по положительной реакции с реинекатом аммония в кислой среде, весь бетаин, уловленный катионитом, оказывается в фильтрате. Направляя этот частично очищенный фильтрат или вернее «элюат бетаина» на следующую отрегенированную колонку можно получить довольно чистый и мощный «фронт» адсорбции бетаина, что может быть основой для разработки новой оригинальной схемы его получения, например, из барды.

Положение бетаина в указанном ряду говорит о том, что аммоний — ион, во-первых, может вытеснять бетаин, а во-вторых, не затрагивать при этом впередистоящие катионы, особенно калия и натрия, от которых обычно очень трудно освободиться. Отсюда, растворы, содержащие аммоний-ионы могут быть хорошими элюантами бетаина с катионита, расход элюанта может быть уменьшен за счет регенерации, упаренные элюаты в свою очередь, будут менее загрязнены.

Из рассмотренных кривых пропускания растворов мелассы и барды видно так же, что проскок бетаина (и других ионов) сопровождается резким изменением pH-среды и концентрации сухих веществ или брикса фильтрата, что может быть использовано для контроля процессов адсорбции-десорбции.

В зависимости от скорости пропускания и химического состава раствора, наблюдается одновременное появление ионов калия, натрия и холина. Соответственно этому и отмечено положение холина в вышеуказанном ряду. Однако, очень медленным пропусканием раствора можно добиться такого положения холина, как указано на рис. 3. Одновременный «проскок» холина, натрий и калий-ионов объясняется, на наш взгляд, очень высоким содержанием последних в растворе по сравнению с холином.

Для отработки условий элюирования бетаина растворами, содержащими ион аммония, были предприняты специальные исследования с применением смеси растворов 10%-ного углекислого аммония и 10%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  в соотношении 1:1, а затем — с использованием растворов только аммиака различной концентрации.

От использования первой смеси пришлось отказаться, так как освобождающаяся при вытеснении бетаина и других ионов углекислота выделяется пузырьками, ионит «вскипает», что препятствует прохождению рабочего раствора.

Наиболее концентрированные элюаты бетаина, до 8—10° Бр по рефрактометру, почти не содержащие холина и ионов калия и натрия, получают при элюировании ≈ 5%-ным раствором аммиака. Однако, элюаты сильно окрашены, особенно при использовании в качестве исходного сырья паточно-спиртовой барды. Окраска обусловлена в основном гуминовыми веществами, и при обработке подкисленного соляной кислотой до pH 2,5—3 сгущенного элюата активированным углем происходит хорошее осветление и очистка элюата от них.

На основании этих данных элюирование бетаина с катионита производилось 4—5%-ным раствором аммиака. Данные многочисленных опытов показывают, что при этом во фракциях элюата с концентрацией сухих веществ по рефрактометру от 1—6 или 7%, затем — до 1,4% собирается основное количество уловленного катионитом бетаина (рис. 4). При сгу-

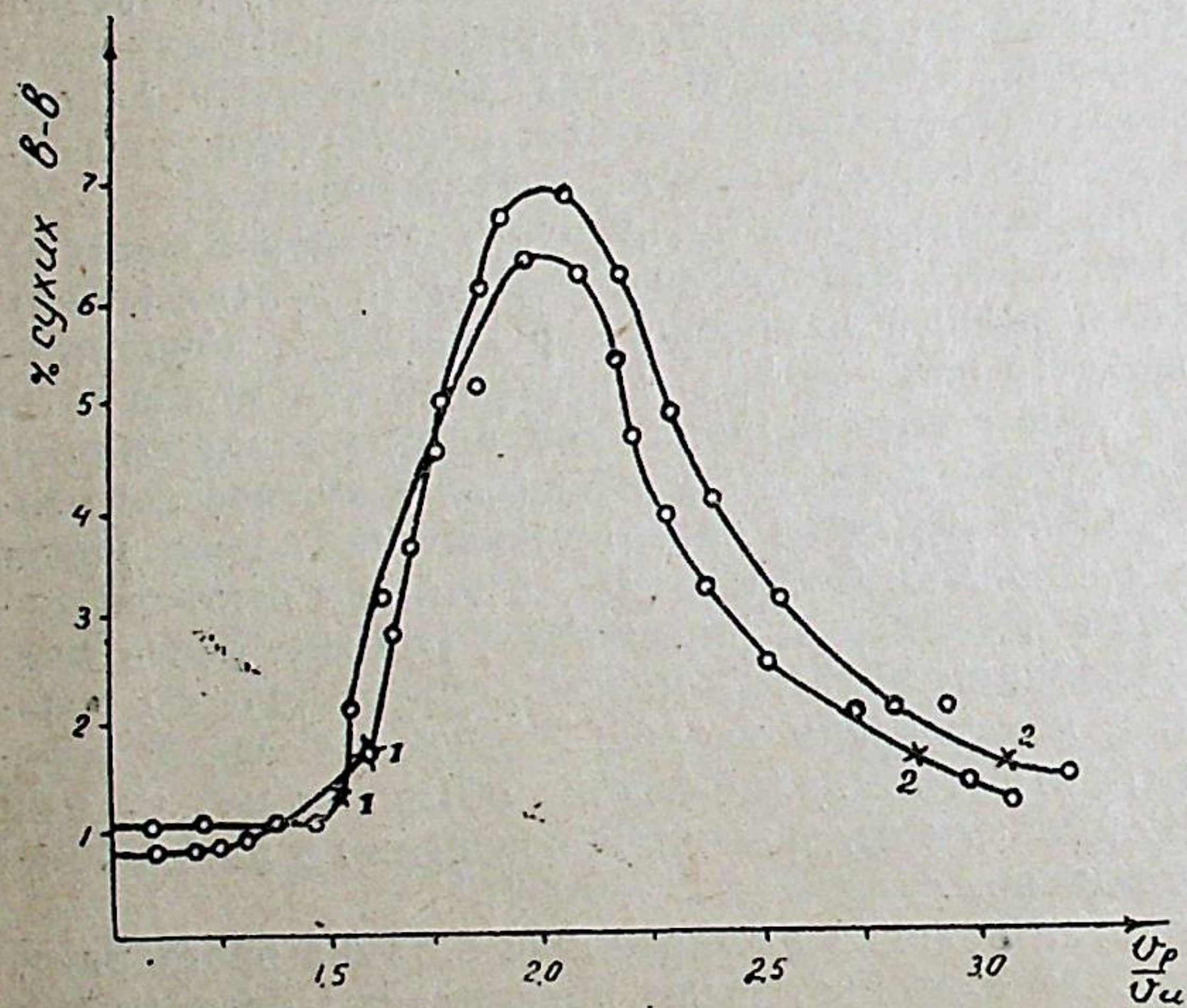


Рис. 4. Изменение % сухих веществ при элюировании бетаина с КУ-2 раствором аммиака: 1, 2—начало и конец элюирования.

щении аммиачного элюата часть аммиака может быть уловлена и возвращена в производство. Дальнейшая переработка бетаина и получение его в виде хлоргидрата или ацидола — не представляет затруднений, что будет показано ниже.

Необходимо отметить, что аммиачное элюирование бетаи-

на или в общем случае аммиачная (щелочная) обработка катионита несколько удлиняет цикл работы колонок, часть аммиака теряется с регенератами, однако такая обработка благотворно отражается на физико-химических свойствах катионита и, прежде всего, способствует сохранению катионитом его поглотительной способности, особенно по отношению к красящим и гуминовым веществам. Такая «обратная» регенерация катионита применяется, например, в гидролизной промышленности; при этом получение каких-либо веществ из щелочных регенератов катионита — не предусматривается.

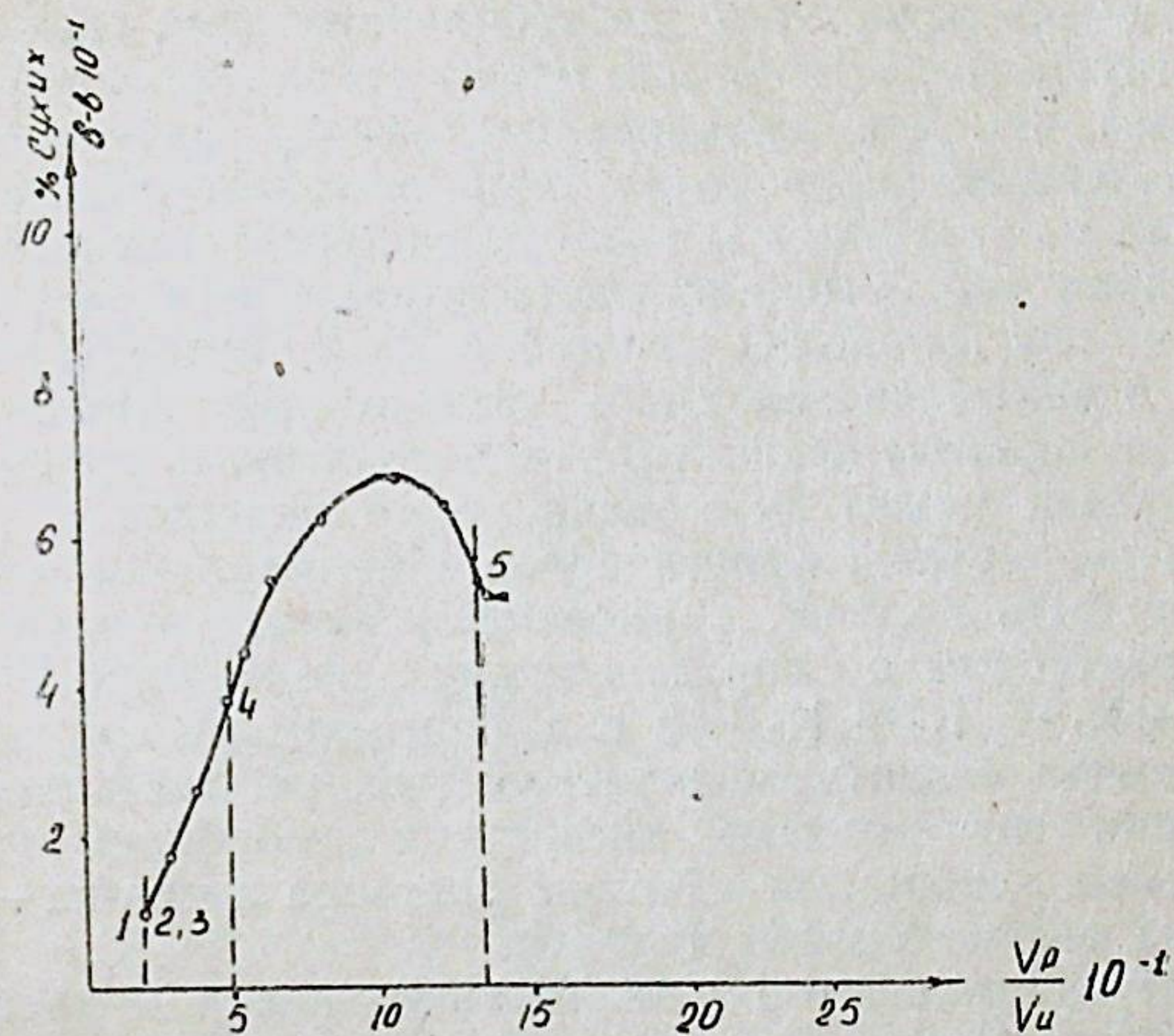


Рис. 5. Элюирование катионов мелассы с КУ-2 и HCl: 1, 2, 3—появление в элюате холина ионов калия и натрия; 4 — ионов кальция; 5—окончание элюирования холина.

Холиновая фракция может быть собрана после элюирования бетаина аммиаком и промывки при регенерации катионита кислотой во фракциях от 1° до бrikса элюанта (рис. 5).

### 3. Изучение кривых пропускания растворов смеси пирролидонкарбоновой, глутаминовой кислот, а также мелассы и барды через КУ-2 и ЭДЭ-10П

Прежде всего нами были проведены работы по выяснению возможности выделения глутаминовой кислоты из мелассы и

барды путем Н-катионирования на катионите КУ-2. В первой серии опытов с чистыми растворами, как и следовало ожидать, были получены сравнительно обнадеживающие данные о емкости катионита по глутаминовой кислоте: при пропускании 0,25%-ного раствора глутаминовой кислоты с рН 3,57 емкость КУ-2 составила около 0,2 г экв/л. Более высокая емкость наблюдалась в случае пропускания смеси глутаминовой кислоты с молочной и уксусной кислотами, когда рН выходящих растворов была ниже 2,5. Эти данные свидетельствуют о том, что при определенных условиях глутаминовая кислота из мелассы и барды, как и бетаин, может быть уловлена катионитом КУ-2 и очень осторожно десорбирована или свежей порцией фильтруемого раствора или может быть отэлюирована более слабым, чем для элюирования бетаина, раствором аммиака. Дальнейшая переработка таких довольно индивидуальных элюатов глутаминовой кислоты не представляла бы трудностей. Такая ионообменная схема выделения бетаина, и холина, и глутаминовой кислоты с КУ-2 путем Н-катионирования в динамическом цикле являлась бы наиболее рациональной и перспективной: расход ионитов, и реактивов при такой схеме может быть значительно сокращен.

Достаточно очерченный «фронт адсорбции» глутаминовой кислоты может быть получен применением метода вытеснения рабочим раствором с определенными значениями рН-среды по схеме  $K_1 \rightarrow K_2 \rightarrow K_3 \rightarrow$  и т. д. При этом на последней колонке можно создать довольно чистый, не размытый, фронт адсорбции глутаминовой кислоты, а десорбцией последней, например, небольшим объемом раствора аммиака — получить весьма чистые элюаты кислоты.

Однако, в случае мелассы о добавлении кислоты в её раствор для Н-катионирования не может быть и речи т. к. снижение рН-среды в растворах мелассы вызывает сильную инверсию сахарозы. По этой же причине необходимо освобождение обескатионенных растворов мелассы от анионов кислот пропусканием через ОН-анионит и, следовательно, при переработке мелассы и подобного сырья должна оставаться двухступенчатая схема катионит-анионит. Кроме того, ни в мелассе, ни тем более в барде, глутаминовой кислоты, как таковой, почти нет, она находится в них в своей циклической модификации — в виде пироглутаминовой кислоты. Последняя при указанных условиях катионитом КУ-2 не улавливается. Следовательно, для улавливания глутаминовой кислоты на катионите исходный продукт должен быть прогидролизован. В случае мелассы это приведет к полной потере сахарозы и, разумеется, такая схема не может быть принята в промыш-

ленности; а в случае переработки вторичных отходов после извлечения сахарозы это приводит к необходимости предварительного концентрирования барды или щелока путем упаривания для кислотного или щелочного гидролиза, что исключает или делает бессмысленным применение ионообменной схемы вообще. Все эти соображения и привели в основном к отказу от одноступенчатой схемы.

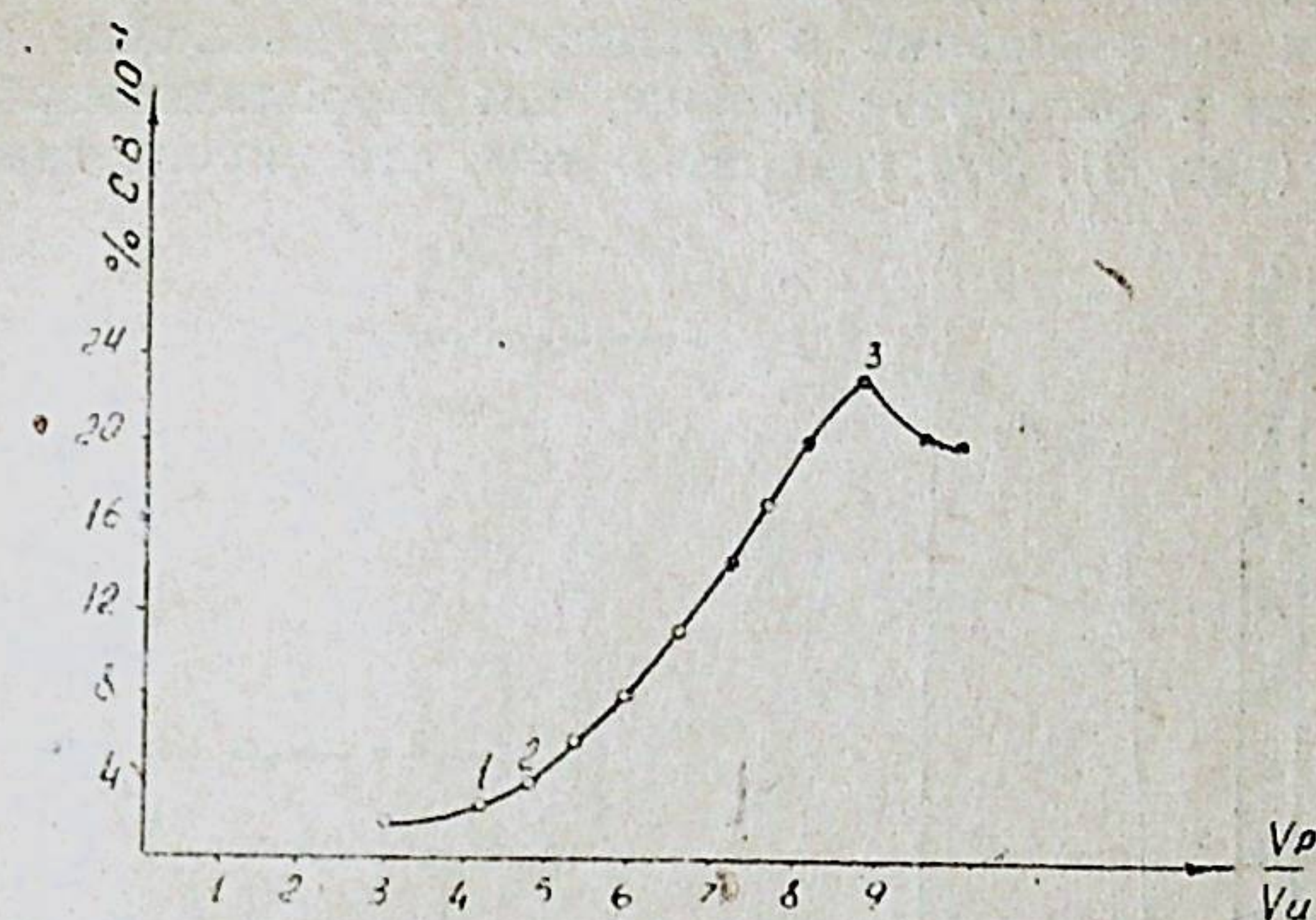


Рис. 6. Изменение % сухих веществ при пропускании через ЭДЭ-10П растворов чистых продуктов и просок при этом: 1—глутаминовой кислоты, 2—пироглутаминовой кислоты, 3—соляной (Cl') кислоты.

Синтез пироглутаминовой кислоты проводился сначала по прописи Бергмана и Зерваса по схеме: L-глутаминовая кислота  $\rightarrow$  гидрохлорид этилового полуэфира глутаминовой кислоты  $\rightarrow$  аммониевая соль пирролидонкарбоновой кислоты  $\rightarrow$  серебряная соль этой кислоты  $\rightarrow$  пирролидонкарбоновая кислота. Однако от этого метода синтеза пришлось отказаться и воспользоваться прописью патента № 754,358: при продолжительном нагревании водной суспензии глутаминовой кислоты при 98° и рН 3,2—4,5 до 92% глутаминовой кислоты переходит в пирролидонкарбоновую, которая затем может быть экстрагирована из смеси 90—96%-ным водным раствором ацетона и выкристаллизована из бутилового спирта. Полученная пироглутаминовая кислота имела угол удельного вращения — 11,02° (водный раствор), т. пл. 159°, (по литературным данным угол вращения — 11,5, т. пл. — 162°).

Глутаминовая и пироглутаминовая кислоты относятся к слабым кислотам, и, следовательно, должны хорошо улавли-



ваться отечественным анионитом ЭДЭ-10П в ОН-форме. Динамическая обменная емкость ЭДЭ-10П по пироглутаминовой кислоте, определенная нами при пропускании её растворов в смеси с глутаминовой кислотой, составляет 0,343 г/г или 0,1008 г/мл, т. е. является достаточно высокой.

Изучение кривых пропускания растворов смеси чистых глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот, а также растворов мелассы и барды, показали, что при нормальных соотношениях концентрации в растворе глутаминовая кислота появляется в фильтрате раньше, чем пирролидонкарбоновая кислота (рис. 6). Это говорит о том, что пироглутаминовая

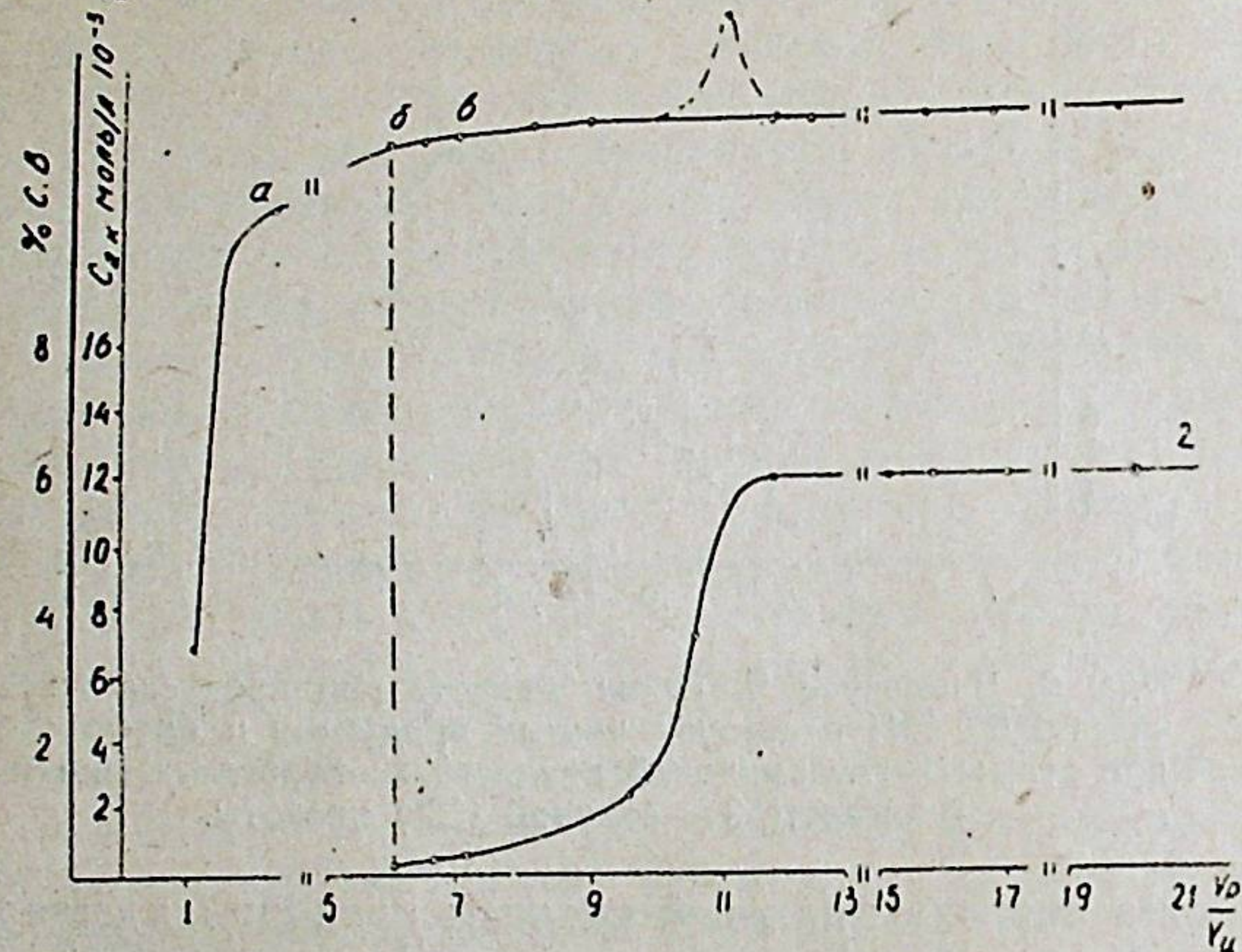


Рис. 7. Изменение % сухих веществ и порядок выхода кислот при пропускании обескатионенной мелассы через ЭДЭ-10П в динамическом цикле: 1 а—появление «Х» и аминоксусной кислоты; б—глутаминовой и пироглутаминовой кислот; в—аспарагиновой кислоты; 2. Изменение при этом концентрации пирро- и глутаминовой кислот.

кислота лучше удерживается анионитом, чем глутаминовая кислота. Если же концентрация первой в растворе значительно выше, чем последней кислоты, как это имеет место в случае мелассы и барды, то в фильтре эти вещества появляются почти одновременно. Та же картина в отношении этих кислот наблюдается и в случае пропускания предварительно Н-катионированных растворов мелассы и затем — при элюировании уловленных анионитом кислот (рис. 7—8).

Эти же кривые пропускания мелассы и элюирования показывают, что аминокислоты появляются в следующем порядке: 1) «Х»—аминокислота (не идентифицирована нами), 2) аминоксусная, 3) глутаминовая и пирролидонкарбоновая кислоты и, наконец, 4) аспарагиновая кислота.

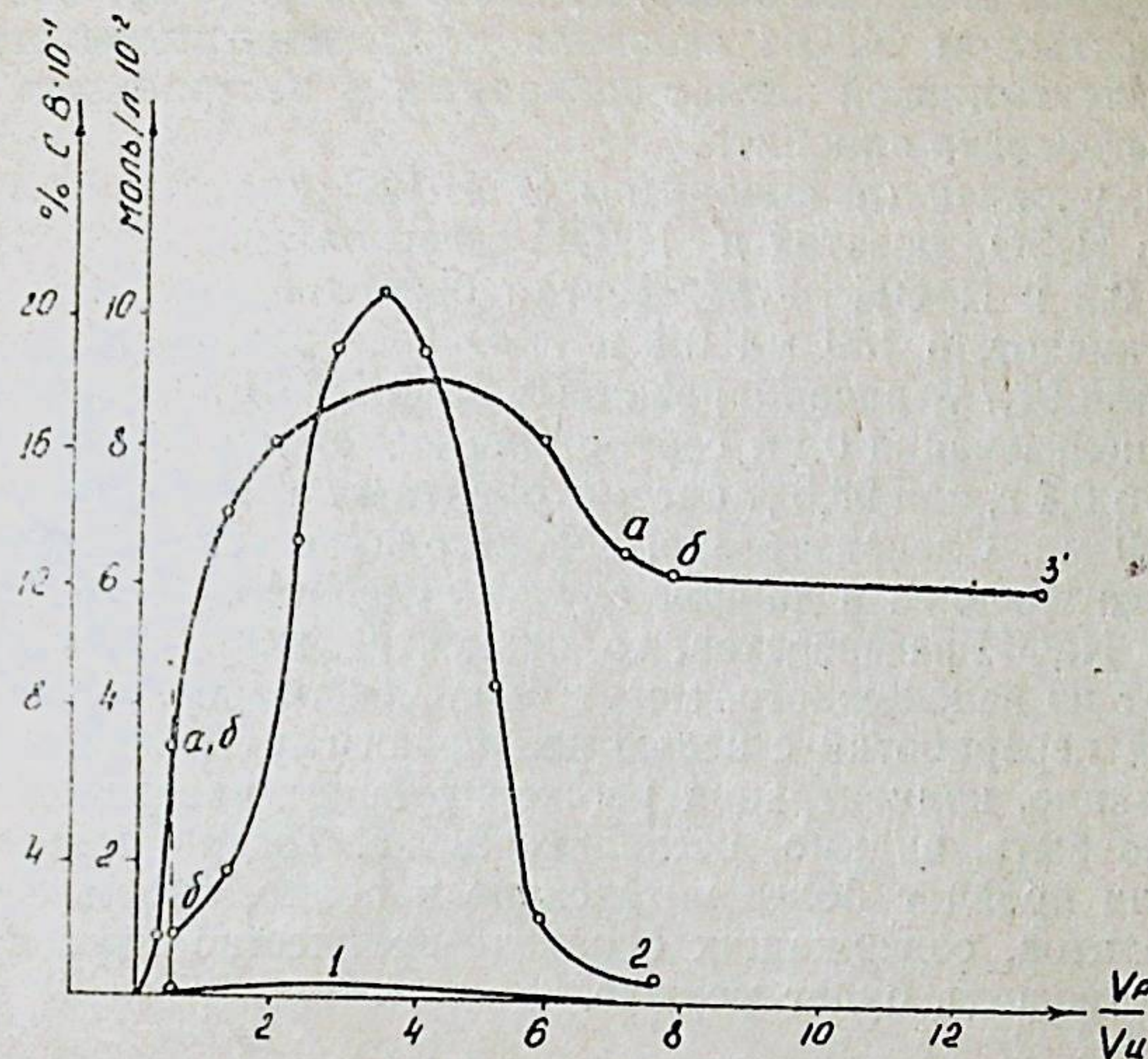


Рис. 8. Элюирование кислот с ЭДЭ-10П раствором 0,1 н NaOH, изменение концентрации: 1—глутаминовой кислоты; 2—пироглутаминовой кислоты; 3—% сухих веществ и выход при этом: «а» — глутаминовой кислоты; «б» — пироглутаминовой кислоты.

Снижение рН выходящего из анионита раствора обуславливается, следовательно, в первую очередь амино— и затем — органическими кислотами, вытесненными из анионита фильтруемым раствором. Отсюда, путем осторожного пропускания растворов обескатионенной мелассы (или барды) через систему колонок с анионитом по схеме  $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow$  и т. д. например, до определенного рН в фильтрате, можно улавливать на одной из них глутаминовую и пироглутаминовую кислоты, а на предыдущей и последующей колонках создать соответственно фронт неизвестной и аминоксусной кислот, аспарагиновой кислоты. Сахароза мелассы очень чувствительна к изменению рН-среды фильтруемых растворов и поэтому ра-

створы мелассы менее удобны, а растворы барды более удобны для работы по этой схеме.

Кроме изложенного, кривые пропускания растворов мелассы показали так же, что по изменению рН фильтрата можно контролировать ход улавливания анионитом, в частности, аминокислот мелассы и барды, и что при регенерации анионита раствором NaOH основная часть пирролидонкарбоновой и глутаминовой кислот собирается в нейтральных фракциях регенерата анионита.

Так, уловленные анионитом ЭДЭ-10П кислоты были собраны в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-элюатах и NaOH-регенератах. При этом в 50 мл 0,2 н NaOH — регенерата было найдено 0,69 г или 90,8% кислот, в 150 мл 0,1 н NaOH — регенерата найдено 0,9 г, или 97,7% адсорбированных на ЭДЭ-10П кислот. В случае использования 0,1 н серной кислоты объем элюата, содержащего 0,8 г, или 98,6% рассматриваемых аминокислот, составил 200 мл. Следовательно, использование серной кислоты в качестве элюанта в данном случае нецелесообразно. Что касается NaOH-регенератов, то их нейтральные фракции, как следует из изложенного, могут быть использованы для дальнейшей переработки с целью получения глутаминовой кислоты. Однако, концентрация регенерирующих растворов NaOH должна быть, видимо, несколько выше. Тогда процесс регенерации пройдет более интенсивно и полно, объем фракций регенератов, содержащих основное количество пироглутаминовой кислоты, будет меньше.

#### 4. Изучение уксуснокислого элюирования глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот с ЭДЭ-10П и нейтральных регенератов анионита

Известно, что глутаминовая и аспарагиновая кислоты, адсорбированные на колонке с хроматографическим Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, могут быть отдельно элюированы (и затем определены или извлечены) раствором уксусной кислоты. Необходимо было рассмотреть возможность использования растворов уксусной кислоты для элюирования пирролидонкарбоновой кислоты с ЭДЭ-10П, так как этот элюант имеет ряд преимуществ перед NaOH: элюаты будут более чистыми, кислота может быть частично возвращена в производство после упаривания элюата и таким путем может быть уменьшен её расход.

В случае 3 н уксусной кислоты изменение концентрации сухих веществ, рН и угла удельного вращения в пробах наблюдается после отбора 300 мл элюата, причем максимальная величина  $[\alpha]_D^t$  достигает —1,4°; в случае 0,5 н уксусной кислоты

объем элюата 350 мл. максимальная величина  $[\alpha]_D^t$  в пробах элюата — 0,9°.

Увеличение брикса в пробах элюата после остановки элюирования на 17 ч указывает на то, что скорость обмена очень мала, но может быть несколько увеличена путем повышения концентрации элюанта (рис. 9).

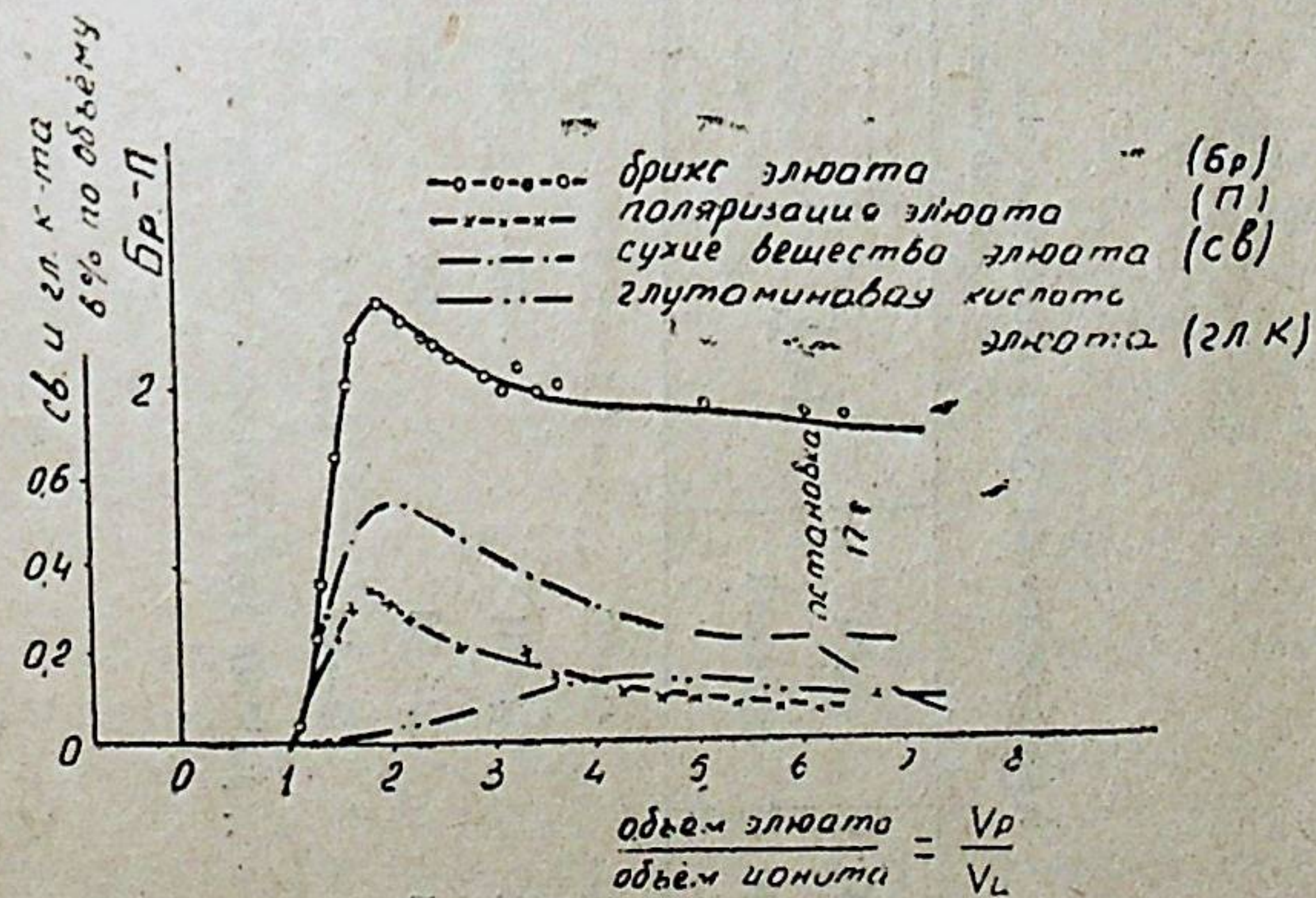
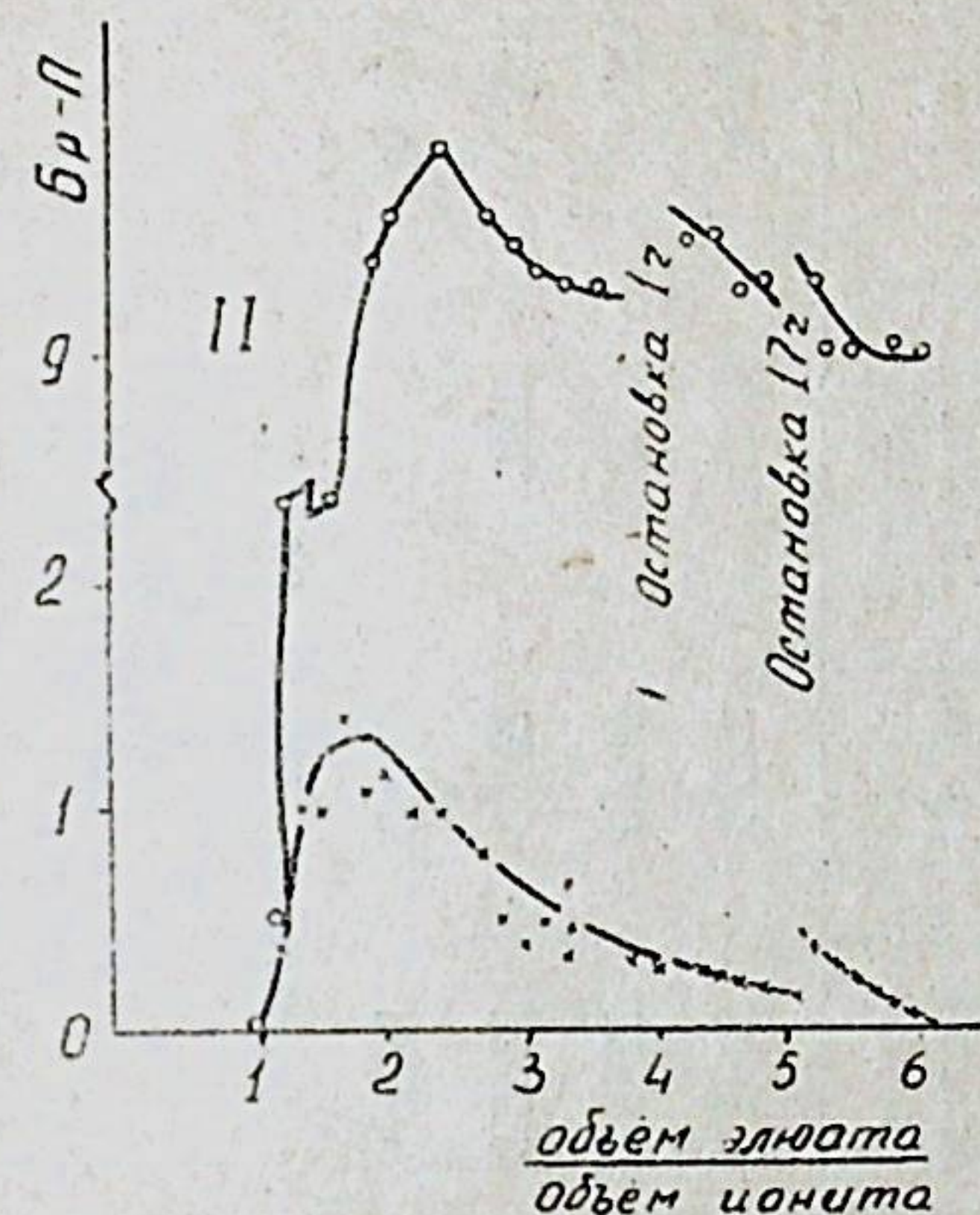


Рис. 9. Элюирование кислот мелассы с анионита раствором уксусной кислоты:  
I—0,5 н. II—3 н.

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

321220

Таблица 3

№ п/п	Наименование продукта	Количество в г	Определено глутаминовой кислоты электрофорезом		Глутаминовой кислоты от исходной в %
			%	г	
1	Меласса	1500	1,7	25,5	100
2	Раствор мелассы после КУ-2	8800	0,29	25,5	100
3	Элюат уксуснокислый, упаренный	449,2	0,307	1,4	5,5
4	Регенерат нейтральный, упаренный	307,7	—	—	—
5	Получено технической глутаминовой кислоты из продукта пункта 4	24,8	—	—	—
6	Получено чистой глутаминовой кислоты	—	—	18,7	73,3

вой, а вернее пироглутаминовой кислоты. Почти вся пироглутаминовая кислота переходит в нейтральный регенерат при обработке анионита  $\text{In NaOH}$  и извлекается из него. В рассматриваемом опыте из этого нейтрального регенерата получено 73,3% чистой глутаминовой кислоты.

Таким образом, на основании анализа вышеизложенных данных об уксуснокислом элюировании глутаминовой и пироглутаминовой кислот с анионита можно сделать следующие выводы: 0,5н, особенно 3н растворы уксусной кислоты элюируют глутаминовую и другие аминокислоты, а в последнем случае, — частично и пироглутаминовую. Объем получаемых элюатов — большой, общий выход глутаминовой кислоты — низкий.

**РАБОТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, АЦИДОЛА НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ ПРИ КАРАБАЛТИНСКОМ САХКОМБИНАТЕ КИРГИЗСКОЙ ССР**

**Данные переработки мелассы и барды на опытной установке**

На основании наших исследований была предложена схема опытной установки для получения глутаминовой кислоты, её Na-соли, ацидола. При Карабалтинском спиртзаводе по этой схеме создан в 1960/61 гг. и ныне действует опытный цех (рис. 10).

Схема ионообменная, двухступенчатая, в динамическом цикле, бетаин и ацидол получают из упаренных аммиачных элюатов катионита КУ-2, глутаминовая кислота — из нейт-

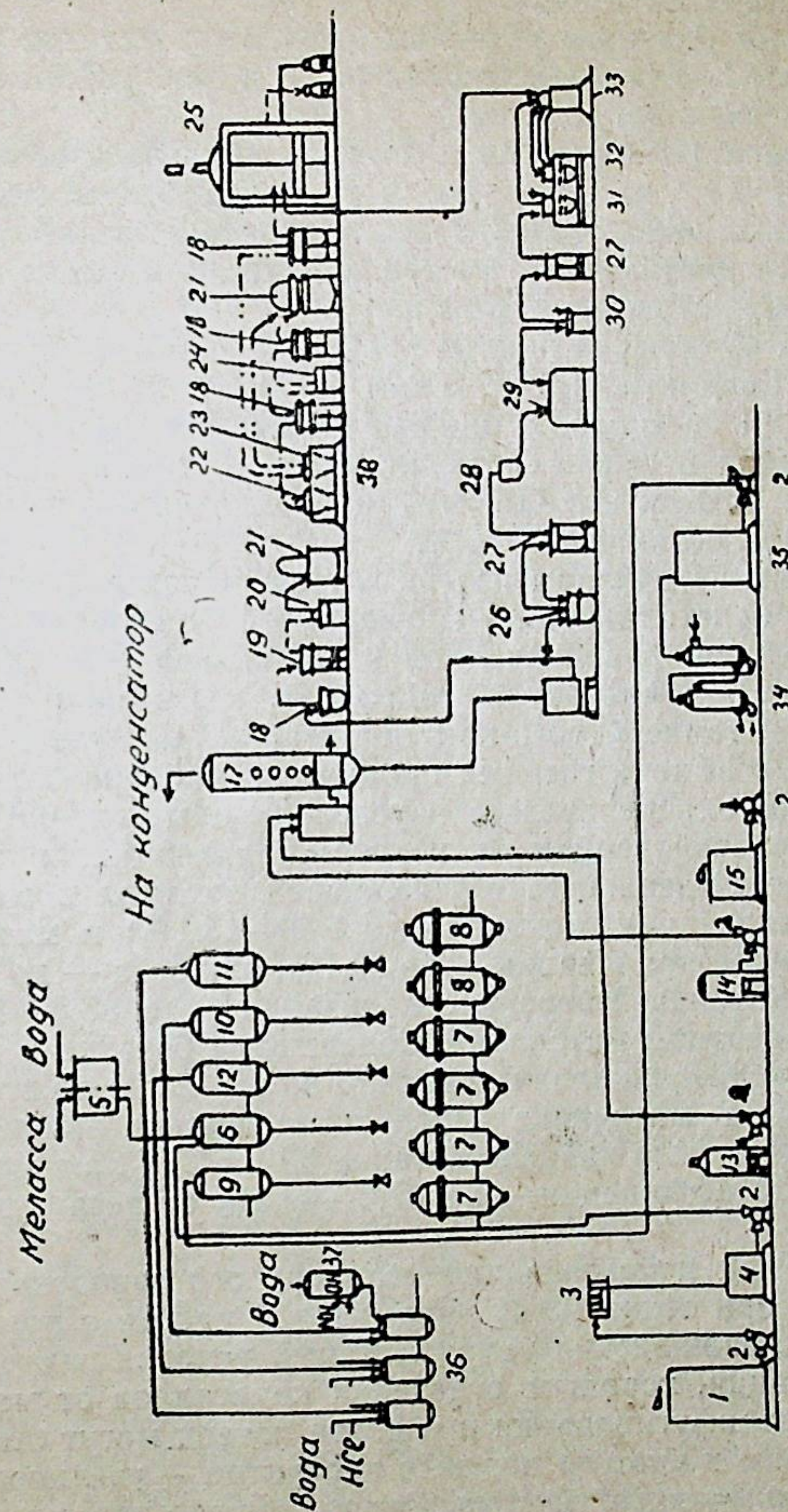


Рис. 10. Технологическая схема получения глутаминовой кислоты и ацидола на опытной установке при Карабалтинском спиртзаводе Киргизской ССР.

ральных фракций регенератов анионита ЭДЭ-10П, гидролиз—солянокислый. Используемые иониты выпускаются отечественной промышленностью.

Подробное описание установки, принятых методов контроля изложены в двух монографиях (1, 2) и за ограниченностью листажа здесь не приводятся.

В пусковой (II—V 61 г.) и затем в производственные периоды 1961/62 г.г. на установке были проведены опыты с учетом расходных показателей, с целью проверки, отработки схемы, методов химического контроля технологических процессов, характеристики продуктов и т. д.

В одном из четырех опытов пускового периода было получено всего продукта 11,3 кг, в том числе 2,2 кг глутаминовой кислоты и 9,1 кг ацидола, или 6,95 кг бетаина. Выход кислоты от содержания в сырье составил 30,0%, бетаина — 52,7%. В следующих опытах выход глутаминовой кислоты составил в среднем 59%, бетаина — 76,6%.

Основным источником потерь глутаминовой кислоты была неполнота кристаллизации и гидролиза пирролидонкарбонной до глутаминовой кислоты из-за низкой (94—95°, вместо 102—105°) температуры гидролиза, и высокой (15—16°, вместо 0,5°) температуры кристаллизации. Следующая причина низкого выхода готовых продуктов, особенно бетаина — невозможность использовать в условиях опытных работ маточники кристаллизации и перекристаллизации и промой фильтрации. Содержание глутаминовой кислоты в маточниках кристаллизации доходило до 8,89—13,1%; в маточнике кислотой перекристаллизации — до 23,1%, а иногда — до 46,5%; в маточнике горячей перекристаллизации — до 38,5—45% от веса сухих веществ маточника. Содержание бетаина в первом маточнике кристаллизации доходило до 15—22%, во втором — до 12—13%. В маточнике перекристаллизации например от января 1962 г. было найдено бетаина 33 и 61,1%, а в маточнике спиртовой аффинации — до 37,8—40,8% от веса сухих веществ.

Однако при использовании стандартного заводского оборудования, при отлаженной непрерывной работе с возвратом маточников, соблюдении температурных условий гидролиза и кристаллизации, хорошем отделении кристаллов от маточников при центрифугировании и т. д. эти потери могут быть легко сокращены и выходы целевых продуктов — увеличены.

Анализ расходных данных показывает так же, что основная статья расходов (на реактивы) может быть вполне сокращена даже в условиях рассматриваемой опытной установки,

и следовательно, себестоимость продуктов может быть значительно снижена.

Так, стоимость затраченных реактивов на единицу продукции в вышеуказанном неблагоприятном опыте пускового периода составил (в расчете на несахара):  $25,97:8,57=3,03$  руб. При этом основная часть или 70% этих расходов падает непосредственно на иониты, а 30% — расходуется в продуктивном отделении (таблица 4).

Емкость катионитовых колонн в опыте составила 610 мг-экв/л тогда, как при полном насыщении их обменная емкость должна составлять примерно 1500 мг-экв/л. Остальная часть емкости катионита в значительной мере, но не полностью, была использована для поглощения бетаина, холина и т. д. Но при последующем элюировании бетаина аммиаком указанная емкость катионитовых колонн используется полностью и допускается непроизводительно высокий расход аммиака, а затем и кислоты для регенерации.

Расход кислоты вполне может быть снижен путем использования так называемой ступенчатой регенерации, как это практикуется на многих предприятиях гидролизной промышленности. При этом вместо использования тройного избытка кислоты, её расход может быть снижен до теоретической. В условиях нашего опыта это составит 51,5 кг кислоты на 100 кг несахаров мелассы, или 4,8 рубля, т. е. в 2,5 раза меньше фактического расхода. При замене соляной кислоты на серную, потребуется около 92 кг технической 70%-ной серной кислоты и расходы снизятся до 1,4 рубля.

Обменная емкость анионитов в опыте составила 1100 мг-экв/л. Расход едкого натрия для регенерации, с учетом 10%-ного избытка, должен был составить 22 кг на сумму 3,1 рубля, или в 1,5 раза ниже, чем было израсходовано. При замене едкого натрия аммиаком, последнего потребуется 9,4 кг на сумму 0,8 рубля, т. е. расходы могут быть снижены примерно в 6 раз.

Расход аммиака для элюирования бетаина в условиях рассматриваемого опыта должен был составить вместо 20,9 кг на сумму 1,67 рубля на 100 кг несахаров 12,3 кг, на сумму 1,0 руб., т. е. часть аммиака, которая поглощается катионитом, будет потеряна, а избыток из элюата может быть регенерирован и возвращен в производство.

Расходы в продуктивном отделении являются почти теоретическими, за исключением спирта-ректификата на промывку ацидола: последний может быть заменен насыщенным раствором чистого ацидола или часть спирта может быть регенерирована и возвращена в производство.

Таблица 4

Наименование реактивов	Цена 1 кг в руб-лях	Израсходовано фактически				Практически достижимо	
		в опыте кг	на 100 кг НСХ мелассы			количество кг	стоимость, руб.
			количество кг	стоимость, руб.	% от общей стоимости		
Кислота на регенерацию в расчете на 32%-ную HCl	0,03	520,0	394,0	11,81	45,50	160,92 <sup>1</sup>	4,8/1,4 <sup>1</sup>
Сода на регенерацию 100%-ная	0,14	45,4	34,4	4,82	18,55	22/9,4 <sup>2</sup>	3,1/0,8 <sup>2</sup>
Аммиак для элюирования бетанна	0,08	27,6	20,9	1,67	6,43	12,3	1,0
Всего на ионообменную установку	—	—	—	18,30	70,48	—	8,9/3,2
32%-ная HCl:							
1) на подкисление сгущенного элюата бетанна	0,03	13,0	10,0	0,30	1,15	10	0,3
2) на подкисление глутаминового элюата	0,03	31,4	23,8	0,79	3,04	24	0,8
3) на перекристаллизацию глутаминовой кислоты	0,03	1,5	1,2	0,04	0,15	2,5	0,1
Сода на нейтрализацию для осаждения глутаминовой кислоты	0,14	10,0	7,6	1,06	4,08	8,0	1,0
Сода на перекристаллизацию глутаминовой кислоты	0,05	1,0	0,8	0,04	0,15	2,0	0,1
Активированный уголь	0,25	10,0	7,6	1,90	7,32	7,6	1,9
Всего в продукто-вом отделении	—	—	—	7,67	29,52	—	4,2
Итого	—	—	—	25,97	100	—	—

<sup>1</sup> При замене соляной кислоты серной<sup>2</sup> При замене соды на аммиак

Таким образом расходы на ионитную установку за счет более полного использования регенерирующих и элюирующих растворов могут быть снижены вдвое, а при замене соляной кислоты на серную и каустической соды на аммиак — почти в 6 раз.

В первом случае стоимость реактивов на единицу продукции может быть снижена с 3,03 до 1,53 руб., а во втором — до 0,87 руб., При достижении нормальных выходов порядка 73—75%, как это имело место в лаборатории, стоимость кг продукта по расходу реактивов может быть доведена соответственно до 1,0 и 0,6 рубля.

Таблица 5

Состав продуктов и выход по стадиям при получении глутаминовой кислоты

№ п/п стадий	Наименование продуктов	СВ, %	% глутаминовой кислоты по весу		К-во глутаминовой кислоты на 100 кг НСХ	Извлечено или прошел процесс в % от содержания в сырье
			продукта	сухих веществ		
1.	а) Раствор мелассы	15	0,36	2,4	6,0	—
2.	б) Спиртовая барда	10	0,6	6,0	6,0	—
3.	Элюат глутаминовый	6,0	1,5	25,0	5,4	90,0
4.	Элюат глутаминовый, сгущенный	70	19,3	27,6	5,4	90,0
5.	Гидролизат	40	7,0	17,5	4,86	90,0
6.	Гидролизат, обработанный углем	39,2	6,92	17,7	4,81	98,9
7.	Глутаминовая кислота-сырец	80,5	69,9	86,8	3,86	64,3
8.	Маточный раствор	35,0	1,3	3,7	0,95	—
9.	Чистая глутаминовая кислота без возврата маточников	00	100	100	3,54	59,0
10.	Осветленный солянокислый раствор глутаминовой кислоты	29,7	21,4	72,1	3,82	—
11.	Маточный раствор	10,7	1,26	11,8	0,28	—
12.	Подкисленный маточный раствор 2-ой	10,9	1,25	11,5	0,28	—
13.	Сгущенный маточный раствор 2-ой	32,4	8,44	26,0	0,28	—
14.	Влажная глутаминовая кислота	95,2	95,2	100	3,73	62,2
15.	Чистая глутаминовая кислота с возвратом маточников	100	100	100	3,66	61,0
16.	Моногидрат моноглутамата натрия	—	—	—	4,50	—

Таблица 6

Состав продуктов и выход по стадиям при получении бетаина и ацидола на опытной установке

№ п/п	Наименование продуктов	Сухих веществ (СВ) %	% бетаина в:		Количество продукта на 100 сахара в кг	Выход в %
			продукте	сухих веществах		
1 а)	Раствор мелассы	15,0	0,84	5,6	14,00	—
1 б)	Мелассово-спиртовая барда	10,0	1,40	14,0	14,00	—
2.	Элюат бетаина	3,64	1,26	34,6	12,60	90
3.	Элюат бетаина сгущенный	40,0	17,6	44,0	12,60	90
4.	Элюат бетаина + возврат	43,8	14,6	33,3	16,92	—
5.	Очищенный от гуминов густой элюат бетаина	41,5	15,0	36,1	16,59	98,1
6.	Раствор ацидола	40,6	20,2	49,8	27,24	—
7.	Утфель ацидола-сырца	82,2	40,9	49,8	27,24	—
8.	Ацидол-сырец	95,3	91,9	96,4	20,26	70,7
9.	Оттек ацидола-сырца	50,0	12,7	25,4	5,67	—
10.	Осветленный р-р ацидола	19,8	19,8	100	20,09	98,6
11.	Утфель чистого ацидола	68,8	68,8	100	20,09	—
12.	Влажный чистый ацидол	95,2	95,2	100	14,61	—
13.	Маточный возвращенный раствор	37,5	35,5	100	5,48	—
14.	Ацидол чистый, сухой	14,13	14,13	100	14,13	70,5
15.	Выход в пересчете на чистый сухой бетаин составляет					76,9

Как было указано выше выход глутаминовой кислоты на установке составил в среднем 59%, а бетаина — 76,9% от содержания в сырье (таблицы 5 и 6). При этом стоимость одного кг продуктов (глутаминовая кислота + бетаин) по основной статье — расходу реактивов — составит 0,81 рубля при нормальном качестве и 0,9—1,0 рубля — при низком качестве сырья.

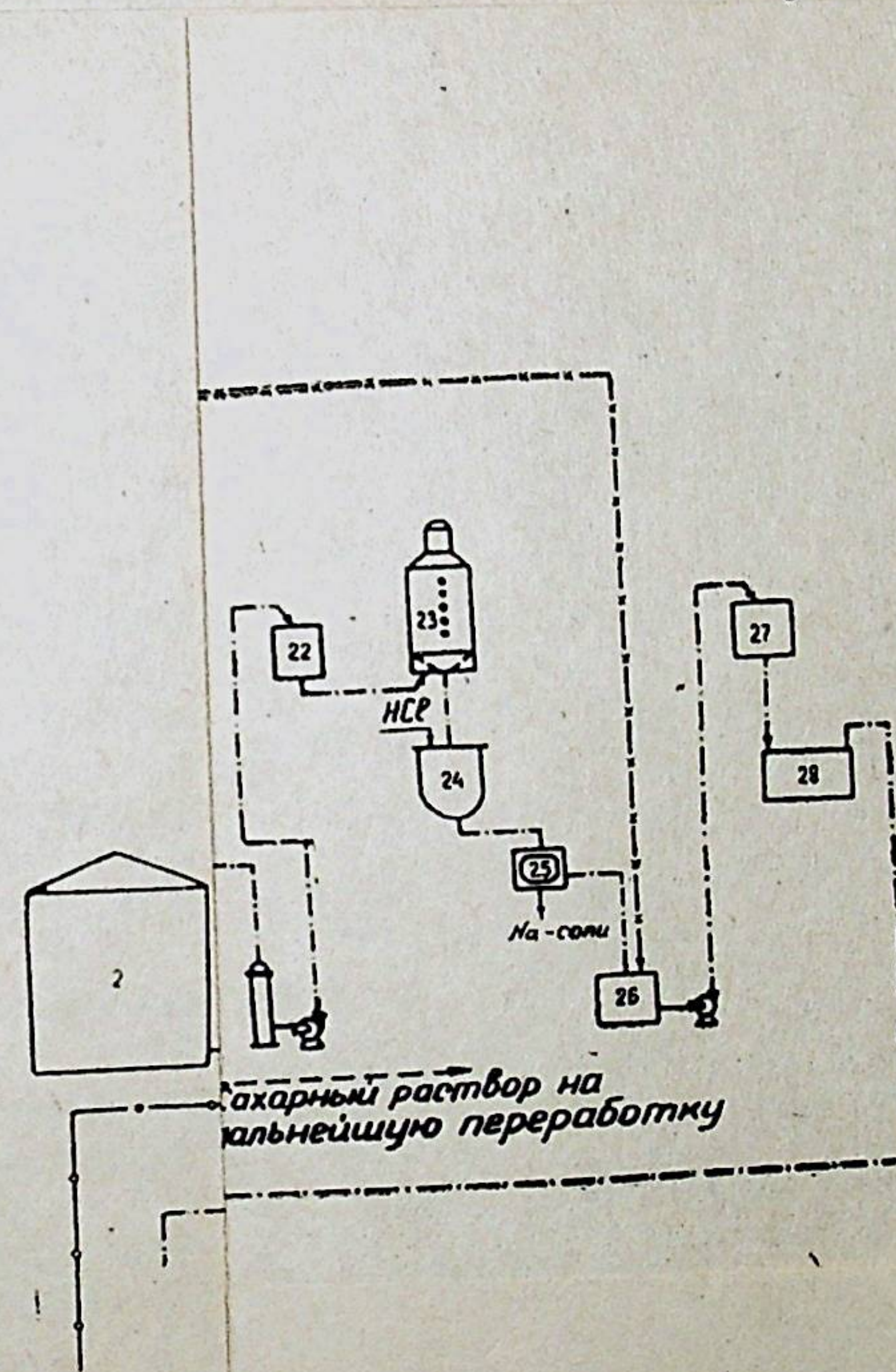
Несколько партий готовых продуктов, полученных на опытной установке, были подвергнуты изучению согласно ТУ и ГОСТов на них. Полученные данные свидетельствуют о том, что по всем показателям продукты отвечают ТУ, являются качественными, отличаются высокой чистотой и пригодны для использования в медицине.

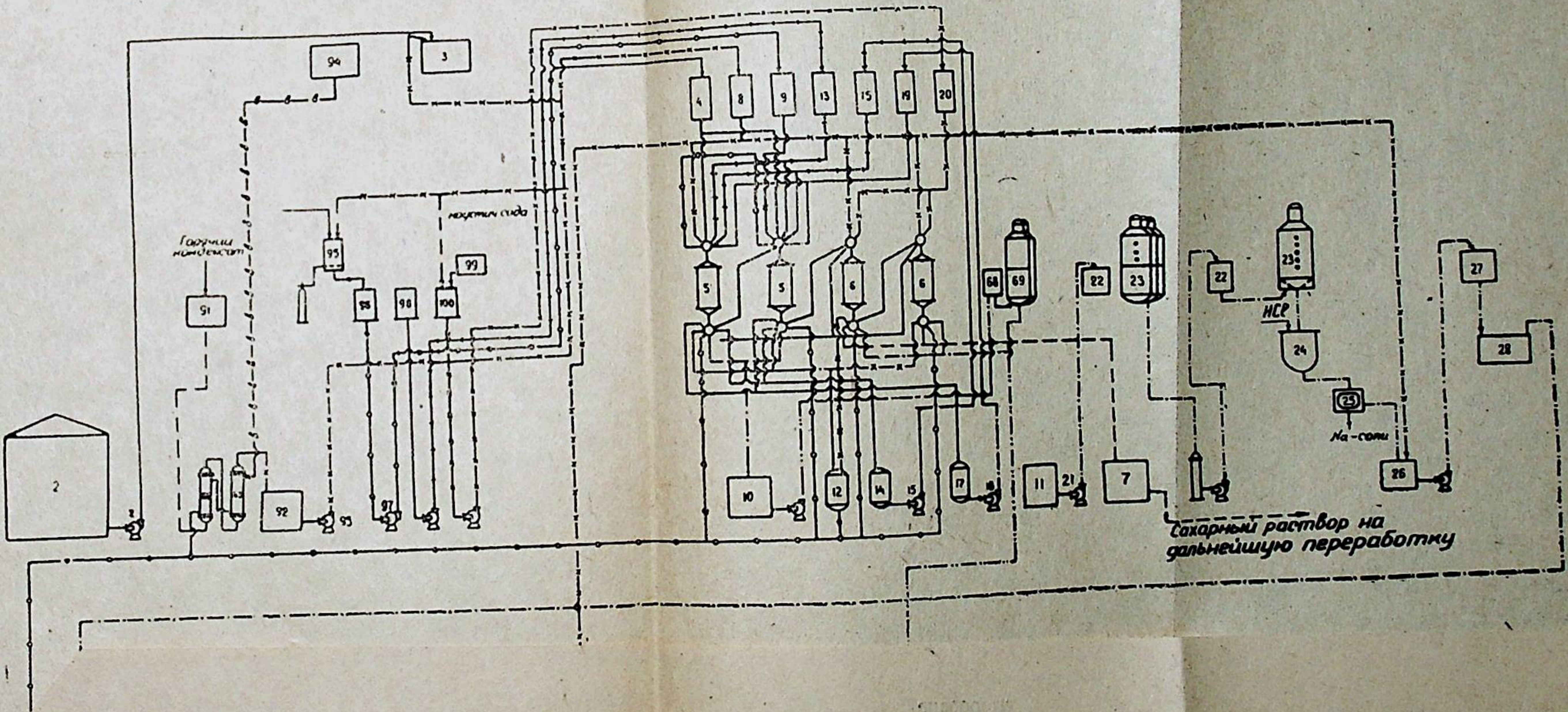
На основании данных опытных работ составлены технологические показатели по стадиям, схема с указанием необходимой аппаратуры, количества продуктов и выхода целевых веществ по стадиям, подобраны, отработаны с некоторыми мо-

дификациями и используются на установке методы оперативного контроля технологических процессов, сырья, полупродуктов и готовых продуктов.

Здесь иллюстрируется общая схема, рекомендуемая для промышленного осуществления.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛУТАМАТА НАТРИЯ, АЦИДОЛА ИЗ МЕЛАССЫ, БАРДЫ, СЕПАРАЦИОННЫХ ЩЕЛОКОВ ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ (рис. 11).





дификациями и используются на установке методы оперативного контроля технологических процессов, сырья, полупродуктов и готовых продуктов.

Здесь иллюстрируется общая схема, рекомендуемая для промышленного осуществления.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛУТАМАТА НАТРИЯ, АЦИДОЛА ИЗ МЕЛАССЫ, БАРДЫ, СЕПАРАЦИОННЫХ ЩЕЛОКОВ ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ (рис. 11).

#### 1. Основные стадии получения глутаминовой кислоты, глутамата натрия и ацидола

Технологический поток производства глутаминовой кислоты состоит из следующих стадий:

1. Подготовка сырья к переработке.
2. Адсорбция глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот и бетаина ионитами.
3. Элюирование бетаина, глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот и одновременно — регенерация анионита.
4. Регенерация катионита.
5. Сгущение элюата глутаминовой кислоты и очистка его от хлоридов.
6. Кристаллизация глутаминовой кислоты с предварительным гидролизом пирролидонкарбоновой кислоты.
7. Очистка сырца глутаминовой кислоты перекристаллизацией с промежуточным осветлением раствора.
8. Извлечение глутаминовой кислоты из маточного оттека кислот перекристаллизации.
9. Сушка и упаковка глутаминовой кислоты.

Технологический поток получения мононатрийглутамата складывается из следующих стадий:

1. Получение мононатрийглутамата из чистой глутаминовой кислоты путем обработки раствором чистой кальцинированной соды.
2. Сушка, просеивание, упаковка моногидрата Na-соли глутаминовой кислоты.

Технологический поток получения ацидола складывается из следующих стадий:

1. Сгущение элюата бетаина и очистка его от гуминовых веществ.
2. Перевод бетаина в солянокислую форму (ацидол), упаривание раствора до кристаллсодержащей массы.



3. Кристаллизация ацидола на холоду и отделение ацидола-сырца от маточного раствора

4. Очистка ацидола-сырца путем перекристаллизации с

2. Показатели технологического режима по стадиям получения глутаминовой кислоты, моносодияглутамата и ацидола

№ п/п	Наименование стадии	Концентрация раст-ра в %	Температура в °С	рН-среды		Длительность, ч
				в начале процесса	в конце	
I. 1.	Приготовление раст-ра мелассы	≈ 15	20	6—8	—	1,0
2. а)	Адсорбция бетаина (Б)	15—10	20	6—8	1	—
б)	Адсорбция глутаминовой кислоты (Г. К.)	12—8	20	1	4—4,5	—
3. а)	Десорбция Б-ом аммиака	3—5	20	4—5	9—11	—
б)	Десорбция Г. К.—регенерация анионита	4—7	20	14	7—9	—
4. а)	Регенерация катионита	3,65	20	≈ 7,0	0,1	—
б)	Промывка ионитов конденсатом	0	20	—	7,0	—
5. а)	Выпаривание элюата Г. К.	70—75	< 70	6,5—7	6,5—7	2
б)	Отделение NaCl	40—50	20	1,0	1,0	1
6. а)	Гидролиз пирролидон-карбоновой кислоты	≈ 40	103—105	0,3	0,3	2
б)	Кристаллизация Г. К.	≈ 40	3—5	3,2	3,2	72—168
7. а)	Осветление сырца Г. К.	17—20	20	0,8	0,8	1
б)	Кристаллизация чистой Г. К.	17—20	3—5	3,2	3,2	6—8
8. а)	Сушка и упаковка Г. К.	100	70	—	—	3
II. 1.	Получение моносодияглутамата (Мгл)	90	20	6,9—7,0	7,2—7,5	4
2.	Сушка и упаковка Мгл	100	< 70	—	—	3
III. 1. а)	Сгущение элюата Б	40	< 80	11	7	3
б)	Очистка элюата Б	44	20	2,5—3	2,5—3	1
2. а)	Перевод бетаина в ацидол А	40	20	< 1,0	< 1,0	1
б)	Получение утфеля ацидола-сырца А. С.	82—85	< 80	1,0	1,0	3
3. а)	Кристаллизация А. С.	85—87	3—5	1,0	1,0	24—36
б)	Отделение А. С. от маточника	85—87	5—10	1,0	1,0	0,5
4.	Очистка А. С.	—	—	1,0	1,0	11—13
5.	Сушка и упаковка ацидола	100	< 70	—	—	2,5

промежуточным осветлением раствора и аффинацией чистым раствором ацидола.

5. Сушка и упаковка ацидола.

3. Расходные нормы сырья и химреактивов

Наименование	Расход в кг на:					
	регенерацию ионитов при получении 486 кг продукта	100 кг глутаминовой кислоты	118 кг глутамата натрия	386 кг ацидола	486 кг продукции (глутаминовая кислота + ацидол)	1 кг продукции
1. Меласса (СВ=85%, Дб=60) или барда (СВ=10%)	—	8032	—	—	8032	16,5*
2. Влажная глутаминовая кислота-сырец или чистая глутаминовая кислота	—	27320	—	—	27320	56,6
3. Кагионат марки КУ-2	—	—	—	—	0,55	0,006
4. Анионит марки ЭДЭ-10П	—	—	—	—	0,34	0,003
5. Кислота соляная техническая а) 100%-ная или б) 32%-ная ГОСТ 857—41, с. 1.	847	224	—	—	1071	2,2
6. Кислотая соляная х. ч. а) 100%-ная или б) 32%-ная ТУМПХ 1051—43	—	30	—	107	137	0,3
7. Каустическая сода: а) 100%-ная или б) 95%-ная ГОСТ 2263—43, с. А.	820	116	—	—	936	1,9
8. Сода кальцинированная а) 100%-ная или б) 95%-ная ГОСТ 5100—49	—	3	38	—	41	0,1
9. Аммиак водный: а) 100%-ный или б) 25%-ный ГОСТ 9—40, с. 1	—	—	—	260	260	0,5
10. Уголь осветляющий, ГОСТ 4453—48	—	113	14	82	209	0,4
11. Кизельгур (уд. в. 0,5)	—	57	7	41	105	0,2

\* После пропускания через ионитную батарею получается сахарный раствор с Дб=92—95, который может быть использован для получения сахара, пищевой патоки или продуктов брожения (спирт, органические кислоты, глицерин и др.).

## ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛУТАМАТА НАТРИЯ ПО ПРЕДЛОЖЕННОЙ СХЕМЕ

### 1. Изучение взаимной системы «Глутаминовая кислота — NaOH—H<sub>2</sub>O» при 25°C, схема получения и кристаллизация L(+) — моносодийглутамата

Получение и, особенно, кристаллизация моносодийглутамата представляют определенные технические трудности, по всей вероятности, из-за того, что он легко образует хорошо растворимые в воде и плохо кристаллизующиеся гидраты.

Известные в мировой практике методы предусматривают получение и кристаллизацию этой соли путем обработки раствора сырца глутаминовой кислоты содой, многократную очистку от красящих, гуминовых и других загрязняющих веществ обработкой активированным углем и фильтрацией, и наконец, постепенное, на 0,5—1,5° каждые 30—60 мин охлаждение до 5—12° сгущенного (до 35—40° Вё), горячего (95—98°) раствора соли, на что требуется специальная аппаратура. Полученные таким путем кристаллы соли оказываются недостаточно очищенными и поэтому подвергаются дополнительной аффинации спиртом.

Между тем, для организации промышленного многотоннажного производства физиологически активного, медицинского и консервирующего моносодийглутамата необходимо проводить весь процесс получения моносодии при обычной температуре (20—25°), с использованием простой и вполне доступной аппаратуры и разработать условия получения хорошо образующихся кристаллов с высоким выходом.

При изучении системы «Глутаминовая кислота—NaOH—вода» при 25°C нами определены физико-химические условия получения и кристаллизации моносодийглутамата сначала в лаборатории, а затем на опытной установке.

Исследованиями и опытными работами в цехе установлено: из равновесных растворов, содержащих глутаминовую кислоту и NaOH в граммольном соотношении 1:1, изотермическим упариванием до концентрации сухих веществ 56,4—56,5% при показателе преломления 1,4320—1,4350, pH 6,9—7,1 и последующем постепенном понижении температуры от 80 до 50, а затем при самопроизвольном охлаждении до 20—16°C — выкристалливается моногидрат L(+) — моносодийглутамата, с выходом, при возврате маточников, 82,4—95,1—100% от веса взятой глутаминовой кислоты.

Жидкая фаза (маточник) после кристаллизации указанной моносодии имеет следующую характеристику: сухих веществ — 46,0—46,5%, pH 7,2—7,5;  $n_D = 1,4120—1,4125$ ; уд. в. 1,232—1,235 при 25°C, вязкость 9,20—11,53 сп; содержание азота в маточнике 3,9—4,8%; натрия — 4,29—4,86%. Этот маточник или возвращается в производство или маточники нескольких кристаллизаций объединяются, обрабатываются глутаминовой кислотой до pH 6,7—7,1, упариваются до вышеуказанной концентрации сухих веществ и выкристаллизуется еще некоторое (от 12,5 до 36,8%) количество моносодийглутамата натрия. Таким путем можно добиться количественного выхода соли от веса взятой глутаминовой кислоты.

Полученный натрийглутамат представляет собой белые мелкие игольчатые кристаллы, сладковато-соленого вкуса; содержание азота в препарате колеблется в пределах от 7,4—7,5%; хлора 0,013—0,014%, натрия — 11,8—12,5%, удельный вес в 96%-ном этиловом спирте — 1,65—1,70; т. пл. 206—216°;

$[\alpha]_D^{20} + 24,7 + 25^\circ$  (3%-ный раствор в 2%-ной соляной кислоте), влажность 0,32—0,49%.

Пример: в 2898 мл воды на кипящей водяной бане растворяется при размешивании 1335,4 г глутаминовой кислоты (насыщенный раствор с избытком кислоты в осадке) и сюда же задается 379,2 г NaOH. Приготовленная смесь размешивается и упаривается при 70—75° до показателя преломления 1,4350, концентрации сухих веществ  $\approx 56\%$  pH 6,9—7,0. Затем температура в термостате или кожухе реактора доводится до 50° и дальше может производиться самопроизвольное охлаждение. По достижении этих показателей начинают выпадать кристаллы глутамата натрия; на вторые-третьи сутки кристаллизация полностью заканчивается. Кристаллы моносодийглутамата отфильтровываются и высушиваются при температуре не выше 40—50°. Получено моносодийглутамата после первой кристаллизации — 1071,35 г, содержание азота в препарате — 7,4%, содержание натрия — 12,5%, удельный вес в этиловом спирте 1,70,  $[\alpha]_D^{20} + 24,9$ . т. пл. 206°,

влажность — 0,32%.

Жидкая фаза (маточник) имеет следующий состав: азота — 3,9%, натрия — 4,54%; показатель преломления — 1,4120; сухих веществ — 46,2%; pH 7,2; удельный вес маточника — 1,232, вязкость раствора — 9,29 сп. В маточник добавляется 0,7 г глутаминовой кислоты — до pH среды 6,9—7,0, затем упаривается при работающей мешалке до концентрации сухих веществ 56,5%. Из этого маточника получено

200 г, или 12,96% кристаллического глутамата натрия. Общий выход в опыте составил 82,39%.

В следующем опыте взято глутаминовой кислоты 1172,49 г NaOH—334 г, воды — 2345 мл. Получено после первой кристаллизации — 790 г или 58,31% глутамата натрия, после второй — 500 г, или 36,82%; общий выход от взятого количества глутаминовой кислоты составил 95,13%. Содержание азота в препарате — 7,41%; натрия — 11,83%, уд. вес в спирте при 20°C—1,65;  $[\alpha]_D^{20}$  в 2%-ной соляной кислоте +24,9; т. пл. 213°C; влажность 0,42%.

В среднем для трех опытов израсходовано глутаминовой кислоты 2,956 кг, получено глутамата натрия—2,903 кг. Общий выход 84,95% при влажности 0,35%.

Маточки от кристаллизаций в цехе были собраны и оставлены стоять при комнатной температуре в лаборатории. Через несколько дней из этого маточника вновь выкристаллизовывалось около 250 г соли.

На основании полученных данных схема промышленного получения и кристаллизации L(+)-мононатрийглутамата представляется так: в реакторе с паровой или водяной рубашкой и лопастной мешалкой при температуре 75—90°C готовится насыщенный раствор чистой L(+)-глутаминовой кислоты (с избытком кислоты в твердой фазе), сюда же задается, медленно при работающей мешалке, молярное количество (из расчета 1:1) NaOH до pH 6,9—7,0; смесь в реакторе упаривается при температуре 70—75°C до концентрации сухих веществ 56,0—56,5%; показателя преломления — 1,4320—1,4350, затем температура в реакторе доводится до 40—50°C и оставляется для кристаллизации L(+)-мононатрийглутамата при работающей мешалке и самопроизвольном охлаждении до возможно низкой температуры. Кристаллизация заканчивается при pH 7,2—7,5, в маточнике,  $n=1,4120—1,4123$ ;  $\eta=9,20—10,22$  сп.

Маточки от кристаллизации собираются и возвращаются на стадию приготовления раствора или в них добавляется глутаминовая кислота до pH 6,9—7,0, упаривается до 56,0—56,5% сухих веществ и вновь выкристаллизовывается от 12,5—36,8% моносоли.

Общий выход соли при этом достигает 82,4—95,1% или теоретического значения.

Полученные препараты по всем показателям отвечают требованиям Госфармакопей и ГОСТа, имеют высокую чистоту и хорошие кристаллы. Как видно из описания, схема и ее аппаратное оформление весьма просты и вполне доступны.

## II. Изучение аммиачных регенераторов анионита ЭДЭ-10П и новый метод получения пирролидонкарбоновой, а затем L(+)-глутаминовой кислоты

Наши исследования показали, что получение глутаминовой кислоты из щелочных (NaOH и KOH) регенераторов анионита не особенно целесообразно: соли натрия и калия, особенно их хлориды, очень трудно удалить из элюатов; для очистки кристаллов глутаминовой кислоты от солей натрия и калия требуется неоднократная горячая или солянокислая перекристаллизация, что ведет в итоге к потере целевого продукта, к увеличению расхода реактивов. Наконец замена NaOH на NH<sub>4</sub>OH для регенерации анионита может значительно уменьшить расход реактива на регенерацию, так как стоимость аммиачной воды ниже и, кроме того, часть израсходованного аммиака может быть регенерирована и возвращена в производство.

Все эти соображения побудили нас рассмотреть возможность замены NaOH на NH<sub>4</sub>OH при регенерации анионита и разработать метод использования аммиачных регенераторов для получения глутаминовой кислоты из мелассы и барды по предложенной нами принципиальной схеме.

Исследования по разработке метода проводились следующим образом: раствор мелассы (или барды) с концентрацией сухих веществ  $\approx 15—16\%$ , с содержанием около 4,5—5% глутаминовой кислоты по весу несахаров, пропускается сначала через катионит для освобождения от бетаина, холина и катионов. Затем этот обескатионенный раствор мелассы (барды), с концентрацией сухих веществ 10—11% пропускается (фильтруется) в динамическом цикле через анионит до найденной нами оптимальной pH фильтрата  $\approx 4,5$ . После насыщения анионит промывается до отрицательной реакции на сухие вещества и ставится на элюирование раствором аммиака различной концентрации. Скорости пропускания элюанта для наших колонок были 50 мл/15 мин и 50 мл/10 мин. Фракции элюатов по 25 или 50 мл, отбираемые с начала появления сухих веществ по рефрактометру, анализировались на содержание глутаминовой кислоты в гидролизате методом бумажного электрофореза. В этих пробах определялись также угол удельного вращения, концентрация сухих веществ или показатели преломления по рефрактометру и pH — потенциометрически.

Было установлено, что 2—4%-ным раствором аммиака, во фракциях с pH 4,5—8,5 и 10, от 0,6—0,8° Бр до бrikса элюанта в 1,5—2,5 объемах последнего к объему ионита снима-

ется количественно почти вся пирролидонкарбоновая кислота, уловленная анионитом ЭДЭ-10П при пропускании обескатионенных растворов мелассы или барды в динамическом цикле до избранной рН-среды. При этом одновременно достигается полная регенерация анионита. Расход аммиачного раствора вышеуказанной концентрации примерно в 2,0—2,5 раза меньше, чем расход н. раствора NaOH, продолжительность регенерации и промывки анионита, после регенерации 4%-ным раствором аммиака, сокращается примерно в 2—3 раза, что свидетельствует о более высокой скорости обмена в случае использования аммиачных растворов, что в свою очередь позволяет увеличить производительность ионитной установки. При упарке аммиачных элюатов часть аммиака может быть уловлена и возвращена в производство, рН сгущенных элюатов находится в пределах 6—6,5 и не требуется добавки в сгущаемый элюат HCl, как это делается для предотвращения рециркуляции в случае переработки NaOH-регенераторов. При обработке кислотой сгущенных до 60—70% сухих веществ аммиачных регенераторов (элюатов) не наблюдается выделения солей. Это свидетельствует о том, что аммиачные элюаты пирролидонкарбоновой кислоты получаются более чистыми, менее загрязнены, чем в случае использования для этой цели растворов NaOH. Оказалось, что упаренные NH<sub>4</sub>OH-элюаты пирролидонкарбоновой кислоты после обработки HCl или другим гидролизующим веществом можно сразу направлять на гидролиз без предварительной фильтрации, обычно проводимой для отделения осадка солей. Более высокая чистота упаренного элюата, меньшая его загрязненность солями натрия и калия позволяет предполагать возможность перехода на щелочной гидролиз вместо солянокислого и следовательно — почти полностью исключить необходимость в особо кислотостойкой (стойкой против действия HCl) аппаратуре на этой стадии.

Кроме того, при переработке NH<sub>4</sub>OH-элюатов уменьшается расход гидролизующего вещества, процесс гидролиза протекает более интенсивно и в более короткие сроки, значительно облегчается также последующая переработка гидролизата, достигается более высокая степень его очистки при обработке активированным углем, уменьшаются потери глутаминовой кислоты при освобождении от солей.

Все это позволяет значительно интенсифицировать технологический процесс, увеличить выход целевого продукта.

**Пример:** через колонку с 60 г ионита ЭДЭ-10П в динамическом цикле пропущено 1965 мл обескатионенной мелассы,

с содержанием 5,69 г пирролидонкарбоновой кислоты. В фильтрате и промоях найдено 0,9986 или 1 г пирролидонкарбоновой кислоты. Адсорбировано анионитом, следовательно, 5,69—1=4,69 или 4,7 г пирролидонкарбоновой кислоты.

Собрано 1000 мл аммиачного элюата, с содержанием 4,7 г пирролидонкарбоновой или 5,36 г глутаминовой кислоты, т. е. элюирование аммиаком проходит количественно.

Элюат упарен до 40 мл и содержания сухих веществ 49,6%, обработан 22 мл концентрированной HCl и гидролизован 1 ч при температуре 100—102°, гидролиз прошел всего на 82%. Затем гидролизат обрабатывается активированным углем из расчета 10% к объему гидролизата, уголь отфильтровывается, фильтрат обрабатывается содой до рН 3,2 и ставится на кристаллизацию глутаминовой кислоты. Кристаллизация проходит хорошо. В опыте было получено после горячей перекристаллизации 3,2 г чистой кислоты. Выход, без возврата маточников, составляет 59,7% от содержания в сырье; если учесть неполноту гидролиза, то выход составляет 83,1%.

Кроме лабораторных были проведены также исследования на опытной установке.

Меласса, пропущенная через КУ-2 и очищенная от катионов, бетаина, холина и т. п. веществ обрабатывается анионитом ЭДЭ-10П в динамических условиях до явного проскока кислот — рН 4,5—5,0. При этом уловлено анионитом 10,51 кг пирролидонкарбоновой кислоты. При элюировании 3,5—5%-ным раствором аммиака во фракциях с бриксом от 0,6 до 2,8°Бр, рН 5—10 собрано 10,45 кг пирролидонкарбоновой кислоты. Содержание сухих веществ в общем объеме элюата 6—7,5%, рН 9. Выход на стадии аммиачной десорбции составляет 99,4%.

Элюат, сгущенный до содержания сухих веществ 48%, рН 6—6,5 обрабатывается соляной кислотой и ставится на гидролиз в течение 8-ми часов при температуре 100°. В гидролизате цеха найдено 9,98 кг глутаминовой кислоты, т. е. гидролиз прошел всего на 82,5% вместо 92—95% при хорошем поддержании температурного режима (не ниже 105—110°C) и рН-среды в реакторе 0,3.

Гидролизат обрабатывается норитом, отфильтровывается, фильтрат обрабатывается содой до рН 3,2 и ставится на кристаллизацию при почти комнатной температуре (в виду отсутствия в цехе холодильника). Кристаллизация идет очень хорошо. Осадок отделяется от маточника.

Получено 12,1 кг сырца, после горячей перекристаллизации — 6,78 кг глутаминовой кислоты; выход от содержания

в гидролизате 68,6%, от содержания в сырье — 56,5% без возврата маточников.

За счет более полного гидролиза и лучшего охлаждения при кристаллизации (до +5, +6°C), уменьшения потерь с активированным углем можно очень легко добиться (без возврата маточников) выхода 75—80% глутаминовой кислоты от ее содержания в сырье.

### ВЫВОДЫ

1. В работе обобщены и изложены данные о физико-химических свойствах и применении глутаминовой кислоты, глутамата натрия и других ее солей, бетаина, ацидола, холина, аспарагиновой кислоты.

2. Дан критический обзор существующих в мировой практике методов и схем производства глутаминовой кислоты, натрийглутамата, ацидола; показаны преимущества ионообменной адсорбционно-десорбционной комплексной переработки мелассы, барды перед химическими методами получения указанных веществ из барды, щелоков и особенно — из растительных или животных белков, являющихся сами по себе ценными пищевыми или кормовыми продуктами.

3. Дана физико-химическая характеристика меласс сахарных и барды спиртового заводов Киргизии за последние 10—12 лет. Установлено, что содержание глутаминовой кислоты в них в среднем 5—7%, бетаина — 10—14% от веса несахаров.

4. Показано, что наилучшим сырьем для «глутаминовых» заводов является меласса, а наиболее подходящим методом ее переработки — ионообменный адсорбционно-десорбционный способ, позволяющий получать, без всяких капитальных и эксплуатационных расходов, одновременно с получением указанных физиологически активных веществ — очищенные сахарные соки для дальнейшей переработки на сахар-рафинад и пищевую патоку.

Такая схема, впервые предложенная в СССР нами, позволяет увеличить выработку сахара с тех же площадей сахарной свеклы на 10—15%, сэкономить только на прекращении строительства сепарационных цехов (предназначенных для некоторого увеличения выработки единственного продукта — сахара) при каждом сахарном заводе по 2,5 млн. рублей, исключить эксплуатационные расходы на сепарацию сахара, не усложнять схему сахарного завода цехом сепарации. Химические заводы (капитальная стоимость 0,8—1 млн руб.), перерабатывающие мелассу по ионообменной схеме, кроме общеизвестных достоинств, могут быть самостоятельными,

круглогодичными, т. к. меласса может долго и хорошо храниться; достаточно мощными, чтобы эффективно переработать мелассу нескольких сахарных заводов, номенклатура вырабатываемых таким заводом химических веществ может постоянно расти, что позволяет достигать еще более высокой комплексности переработки сырья, повышения производительности труда, снижения себестоимости продукции при незначительных дополнительных капитальных (на приобретение оборудования) и эксплуатационных затратах. Следовательно «глутаминовые» заводы на базе мелассы и барды по ионообменной схеме будут наиболее экономичными и рентабельными.

5. Изучением кривых пропускания в динамическом цикле растворов пирролидонкарбоновой и глутаминовой кислот, мелассы и барды через КУ-2 в Н-форме и ЭДЭ-10П в ОН-форме, а также элюирования бетаина, холина и указанных кислот с этих ионитов установлено:

а) емкость КУ-2 по бетаину при пропускании растворов мелассы меняется в пределах 80,25—122,01 мг экв/г и сильно зависит от химического состава мелассы, относительной концентрации бетаина и холина в растворе и рН-среды;

б) по силе связи сильнокислотным монофункциональным катионитом КУ-2 бетаин, холин и катионы мелассы располагаются в следующий ряд:  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{холин} > \text{NH}_4 > \text{бетаин}$ ; слабее всех удерживается КУ-2 бетаин и каждый предыдущий ион, в частности,  $\text{NH}_4$ , может вытеснить его с катионита, не затрагивая при этом предыдущие ионы. Следовательно, растворы аммиака могут быть хорошими элюантами бетаина с КУ-2;

в) емкость ЭДЭ-10П по пирролидонкарбоновой кислоте меняется в пределах от 0,335 до 0,350 г/г из смеси кислот, в пересчете на глутаминовую — от 0,330 до 0,400 г/г ионита в зависимости от концентрации кислот и рН-среды;

г) при фильтрации растворов мелассы и барды через ЭДЭ-10П и элюировании или регенерации порядок выхода аминокислот в пробах фильтрата и элюата следующий: «Х» — аминокислота, затем — аминокислота, глутаминовая и одновременно пирролидонкарбоновая кислоты, наконец, — аспарагиновая кислота;

д) основная часть — до 90,8—97,7% — глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот собирается в нейтральных фракциях  $\text{NaOH}$  — регенерата анионита.

6. Разработан принципиально новый метод и создана схема ионообменного получения из мелассы и барды бетаина, глута-

миновой кислоты (их производных), предусматривающий переработку высококачественных аммиачных элюатов бетаина с КУ-2 и нейтральных «глутаминовых» фракций NaOH-регенераторов анионита ЭДЭ-10П.

7. По предложенной нами схеме создан и действует с начала 1961 года малотоннажный цех при Карабалтинском паточно-спиртовом заводе Киргизской ССР.

8. Подобраны, отработаны и применяются на установке методы оперативного химического контроля технологических процессов, полупродуктов и готовых продуктов при производстве глутаминовой кислоты, глутамата натрия, бетаина и ацидола по предложенной ионообменной схеме.

9. В условиях опытных работ выход на стадии адсорбции-десорбции составил 90%; на стадии очистки бетаина — 98,1%; глутаминовой кислоты — 98,9%; выход чистого сухого ацидола от теоретически возможного — 70,5%, выход бетаина от содержания в сырье — 76,9%; выход глутаминовой кислоты — 59%.

Стоимость 1 кг продукта по основной статье — расход материалов — при одном из неблагоприятных опытов пускового периода на установке, составил 3,03 руб.

10. Показано на примере других опытов на этой же установке, что стоимость 1 кг продукта, по расходу материалов, может быть доведена до 0,81 руб. При замене HCl на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для регенерации катионита, NaOH на NH<sub>4</sub>OH для регенерации анионита стоимость 1 кг продукта, по расходу материалов, составит, при низкоккачественном сырье 0,9 — 1,0 руб., при среднем качестве сырья — 0,6—0,8 руб.

11. Опыт работы «глутаминового» цеха показывает, что схема весьма прогрессивна, используемая аппаратура проста и выпускается отечественной промышленностью, необходимость в кислотостойкой аппаратуре (стойкой против действия HCl) доведена до минимума; условия труда в отличие от тяжелых на установках с химическими схемами (например, на бывшей установке при Лохвицком спирткомбинате Полтавской области УССР) — вполне нормальные и на крупном промышленном предприятии могут быть еще более улучшены, а процессы интенсифицированы за счет использования стандартного оборудования и автоматизации технологических процессов.

12. Разработан и проверен в условиях глутаминового цеха новый метод производства глутаминовой кислоты из аммиачных регенераторов, позволяющий значительно сократить расход реактивов, интенсифицировать технологический процесс,

увеличить выход глутаминовой кислоты с 57—59% по ранее предложенному методу до 70—75% (в условиях работы промышленной установки).

13. Разработаны теоретические основы и практические условия, проверены на установке в глутаминовом цехе метод и схема промышленного получения L(+)-мононатрийглутамата, с использованием простой и вполне доступной аппаратуры.

14. Разработаны и предложены для промышленного осуществления оригинальные методы и технологическая схема получения глутаминовой кислоты, глутамата натрия, кормового бетаина и ацидола из мелассы, барды и щелоков.

15. Показана экономическая целесообразность организации промышленного производства указанных веществ из мелассы и барды предложенными нами методами.

За консультации и ценные советы, постоянный интерес к нашим исследованиям автор считает своим приятным долгом выразить благодарность академику В. А. Каргину.

#### СПИСОК

работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Монография: «Значение и методы получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных». Изд-во АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1962, — 10 п. л.
2. Монография: «Химический контроль процессов получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных ионообменным способом». Изд-во АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1963, — 4 п. л.
3. Авторское свидетельство № 162293 от 30 апреля 1960 г., Бюллетень № 9 от 16.IX. 1964 г.
4. Авторское свидетельство по заявке 904 927/23—4 от 5.VI. 1964 г.
5. Удостоверение о регистрации 25399 от 21 июля 1961 г. Комитета по делам изобретений и открытий СМ СССР.
6. Известия КиргизФАН СССР, вып. 1, (1954).
7. Там же, вып. I, (1955).
8. Труды Института химии АН Кирг. ССР, вып. VII, (1956).
9. Там же; вып. VII (1956).
10. Там же; вып. VIII, (1957).
11. Известия АН Кирг. ССР, серия естественных и технических наук, т. II, вып. 5, (1960).
12. Там же, т. III, вып. 2, (1961).
13. Информационный листок № 18 (1960). (Институт научно-технической информации Совмина Кирг. ССР).
14. Техническая информация № 1, (1961), Там же.
15. Техническая информация (там же), № 2, (1962).
16. Журнал сахарной промышленности № 3, (1962).
17. Известия АН Кирг. ССР, серия естественных и технических наук (органическая химия), т. IV, вып. 6, (1962).

18. Там же, т. IV, вып. 6, (1962).

19. Труды совещания «Перспективы развития химической промышленности и химизация сельского хозяйства Киргизии» от 28—29 июня 1962 г., Фрунзе, Киргизской ССР—доклад в печати.

20. Материалы научно-технической конференции работников сахарной промышленности Казахстана и Киргизии от 16—17 мая 1961 г. Институт научно-технической информации ГНТК Совмина Кирг. ССР — сообщение, стр. 123, Институт научно-технической информации, Фрунзе, 1961.

21. Доклад на совещании «Перспективы развития химической промышленности на базе местного сырья» от 16 июня 1964 г., Фрунзе, Совет НТО, Республиканское правление ВХО им. Д. И. Менделеева, Институт научно-технической информации Государственного комитета Совета Министров Киргизской ССР по координации научно-исследовательских работ — в печати 1 п. л.

22. Рефераты 2-х докладов на IX съезд ВХО им. Д. И. Менделеева.

23. Регламент, продуктовый расчет и инструкция по контролю технологических процессов производства глутаминовой кислоты, бетаина и их производных ионообменным способом, ИОХ АН Киргизской ССР, 1962 г. Фрунзе; Материалы переданы Казгипропищепром, УППТ СНХ Киргизской ССР.

---

Подписано в печать 25/II 1965 г. Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Объем 2,5 п. л. + 1 вкл.

Д—02455

Заказ 309/1

Тираж 220 экз.

г. Фрунзе, тип. АН Киргиз. ССР