

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A23K 1/18

A23K 1/16



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011114.2

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1600148A

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200410011114.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 牛春吉 王 众 牛盈隽

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂及其制备方法。添加剂为稀土与乳酸的配合物，其化学式为： $\text{LnL}_3$ ，式中  $\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}$  或混合轻稀土， $\text{L} =$  乳酸根。原料为稀土氧化物，混合轻稀土氯化物，乳酸，饲料级；盐酸，化学纯；氨水，化学纯。将稀土氧化物制成其水溶液；加入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到稀土氢氧化物；将混合轻稀土氯化物加入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到混合轻稀土氢氧化物；将稀土氢氧化物或混合轻稀土，加入水，制成悬浮液；乳酸亦加水制成水溶液；在不断搅拌下将乳酸水溶液滴加到稀土氢氧化物悬浮液中；反应温度控制在  $60 - 70^\circ\text{C}$ ，反应时间为  $3.5 - 4.5$  小时； $45^\circ\text{C}$  下蒸发过量的溶剂水，目标产物回收率  $90.6 - 93.2\%$ 。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂，其特征在于稀土与乳酸的配合物，其化学式为：



式中 Ln= La、Ce、Pr、Nd 或混合轻稀土，L=乳酸根，使用的原料如下：稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  或  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，纯度皆为 99%，包头矿混合轻稀土氯化物，乳酸，饲料级；盐酸，化学纯；氨水，化学纯。

2. 一种制备权利要求 1 所述的稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的方法，其特征在于将稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  或  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，加入 1:1 盐酸溶解之，蒸除过量盐酸，制成其水溶液；然后加入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到稀土氢氧化物；将混合轻稀土氯化物加入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到混合轻稀土氢氧化物；将稀土氢氧化物  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ，Ln= La、Ce、Pr、Nd 或混合轻稀土，加入水，制成悬浮液；乳酸亦加水制成水溶液；置得到的稀土氢氧化物悬浮液于加热搅拌器上，在不断搅拌下将乳酸水溶液滴加到该稀土氢氧化物悬浮液中；反应温度控制在 60-70℃，反应时间为 3.5-4.5 小时；反应完成后，45℃下蒸发过量的溶剂水，目标产物析出完全后，过滤，空气中自然干燥或红外灯烘烤干燥得到目标产物，目标产物稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的化学式为  $\text{LnL}_3$  Ln= La、Ce、Pr、Nd 或混合轻稀土，L=乳酸根，目标产物回收率 90.6-93.2%。

## 稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂及其制备方法

### 技术领域

本发明属于鱼饵料添加剂类，具体地说涉及高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂。

本发明还涉及上述高效鱼饵料添加剂的优化的制备方法。

### 背景技术

发达的养鱼业对改进我国人民的膳食结构，进而增进人民健康水平具有重大意义。尤其是在随着人口与日俱增天然鱼资源日见短缺的情况下，发展养鱼业的意义尤显重要。而发达的养鱼业取决于高科技鱼饵料及添加剂的研发。我国稀土资源十分丰富，且各种稀土产品远远超过国内市场的需要，迫切需要开辟稀土的新的应用领域。本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂将为稀土开辟新的高技术应用领域，因而将有助于改变我国稀土工业的被动局面，化资源优势为经济技术优势。我国的饲料业也急待发展，一些高技术饵料及添加剂依靠进口的局面必须迅速扭转，研发具有我国自己知识产权的高效饲料及添加剂势在必行。本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的研发正是为此作出了颇有成效的努力。

饵料及其添加剂的重要作用日益为人们所认识，因此饵料及添加剂的研发进展很快。饵料及添加剂的开发应用促进了养殖业的迅速发展。综观我国饵料及添加剂的研发现状，其特点是一般饵料及添加剂研制较

多（如中国专利申请号 89107914，92110698），而高效促生长类饵料及添加剂的研制较少；其次是鱼类必需营养素饵料及添加剂研制较多（如中国专利申请号 87102566），而微量元素类饵料添加剂虽有研制（如中国专利申请号 95110754），但相对较少；最后，利用稀土元素促生长作用研发鱼饵料及添加剂的工作早已开始（如中国专利申请号 02123909.6），但目前正处于起始阶段，尤其是作为鱼饵料添加剂稀土元素的载体尚待进一步优化。我们在前期工作的基础上，进一步优选了载体，研制了具有促生长作用的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂。本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的研发对推动我国饲料及添加剂步入高技术水平具有重要意义。

## 发明内容

本发明的目的之一是提供新型高效促生长稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂。

本发明的另一个目的是提出高效促生长稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的制备方法。

本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂是基于以下科学原理。

(1) 稀土元素对植物、动物的促生长和增产作用。最新的稀土生物无机化学和稀土生物化学研究结果以及我国的农业、畜牧业的生产实践已经揭示稀土元素对植物和动物具有明显的促生长和增产作用。体内和体外实验结果均显示稀土元素可使生长激素细胞的细胞合成和分泌功能增强，从而导致生长激素含量的明显的增加。而动物生长激素与其生长、发育直接相关。稀土元素还可促进农作物生长、增产，如对蔬菜、水果、

粮食作物具有明显的增产作用。对畜禽也有促生长作用，如肉鸡体重明显增加，奶牛产奶量提高等。(2) 鱼饵料添加剂的高效性与优良载体密不可分的原理。微量元素类饵料添加剂的效能的发挥取决于微量元素的载体。微量元素载体影响微量元素在动物体内的吸收、分布、排泄以及效能的发挥。优良的载体可使微量元素被动物有效吸收、利用，同时不产生其他副作用。本发明筛选出乳酸作为稀土元素的载体，从而改进了稀土元素的吸收，并提高了鱼体对稀土的可利用性。正是基于上述两条原理，本发明制备了高效促生长稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂。

本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂为稀土与乳酸的配合物，其化学式为：



式中 Ln= La、Ce、Pr、Nd 或混合轻稀土，L=乳酸根。使用的原料如下：稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  或  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，纯度皆为 99%，包头矿混合轻稀土氯化物，乳酸，饲料级；盐酸，化学纯；氨水，化学纯。

本发明的高效稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂有许多特点。鱼饵料添加剂的鱼体可利用性高，对鱼的促生长作用强，鱼体增量快，成活率高，对鱼不产生其他不良副作用。

本发明的高效鱼饵料添加剂可按下述方法制备。根据所制备的稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的量，按该饵料添加剂的化学组成  $\text{LnL}_3$  分别准确地称取稀土氧化物和乳酸。将稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  或  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，加入 1: 1 盐酸溶解之，蒸除过量盐酸，制成其水溶液。然后加

入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到稀土氢氧化物。将混合轻稀土氯化物加入氨水至稀土沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到混合轻稀土氢氧化物。将上面得到的稀土氢氧化物  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ， $\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}$  或混合轻稀土，加入水，制成悬浮液。乳酸亦加水制成水溶液。置得到的稀土氢氧化物悬浮液于加热搅拌器上，在不断搅拌下将乳酸水溶液滴加到该稀土氢氧化物悬浮液中。乳酸则与稀土氢氧化物发生如下反应：



反应温度控制在  $60-70^\circ\text{C}$ 。随着反应的进行，稀土氢氧化物不断被转化为与乳酸的配合物，同时伴有水生成。待乳酸水溶液滴加完后，继续反应至目标产物定量生成，反应时间选为 3.5-4.5 小时。反应完成后，蒸发过量的溶剂水，以使目标产物析出完全。蒸发方式可采用  $45^\circ\text{C}$  下常压蒸发。目标产物析出完全后，过滤，干燥得到目标产物。干燥方式有空气中自然干燥或红外灯烘烤两种。目标产物稀土乳酸配合物鱼饵料添加剂的化学式为  $\text{LnL}_3$   $\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}$  或混合轻稀土，L=乳酸根，目标产物回收率 90.6-93.2%。

该制备工艺简单，无副反应，目标产物纯度高，收率高。该制备工艺不需要大型复杂仪器、设备，易工业化，投资少，收益大。

具体实施方式

#### 实施例 1

分别准确地称取 0.01mole 氧化镧和 0.06mole 乳酸，将氧化镧加入 1:1 盐酸溶解之，蒸除过量盐酸，制成其水溶液；然后加入氨水至氢氧化

镧沉淀完全，过滤，水洗至无氯离子，得到 La 氢氧化物；将上面得到的氢氧化物  $\text{La}(\text{OH})_3$  加入水，制成悬浮液；乳酸亦加水制成水溶液。置得到的 La 氢氧化物悬浮液于加热搅拌器上，在不断搅拌下将乳酸水溶液滴加到该氢氧化物悬浮液中，乳酸则与 La 氢氧化物发生反应，反应温度控制在  $60^\circ\text{C}$ ；随着反应的进行，La 氢氧化物不断被转化为与乳酸的配合物，同时伴有水生成。待乳酸水溶液滴加完后，继续反应至目标产物定量生成，反应时间选为 3.5 小时。反应完成后，蒸发过量的溶剂水，以使目标产物析出完全。蒸发方式可采用  $45^\circ\text{C}$  下常压蒸发。目标产物析出完全后，过滤，干燥得到目标产物。干燥方式为空气中自然干燥。目标产物镧乳酸配合物鱼饵料添加剂的化学式为  $\text{LaL}_3$ ，L=乳酸根，目标产物回收率 91.4%。

#### 实施例 2

分别准确地称取 0.02mole 氧化镧和 0.12mole 乳酸。反应温度控制在  $65^\circ\text{C}$ ，其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LaL}_3$ ，目标产物的回收率为 92.1%。

#### 实施例 3

分别准确地称取 0.03mole 氧化镧和 0.18mole 乳酸。反应温度控制在  $70^\circ\text{C}$ ，其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LaL}_3$ ，目标产物的回收率为 91.6%。

#### 实施例 4

分别准确地称取 0.04mole 氧化镧和 0.24mole 乳酸。反应时间控制在 4.0 小时，其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LaL}_3$ ，

目标产物的回收率为 92.8%。

#### 实施例 5

分别准确地称取 0.05mole 氧化镧和 0.30mole 乳酸。反应时间控制在 4.5 小时, 其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LaL}_3$ , 目标产物的回收率为 93.2%。

#### 实施例 6

分别准确地称取 0.01mole 氧化镧和 0.06mole 乳酸。目标产物的干燥用红外灯烘烤, 其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LaL}_3$ , 目标产物的回收率为 92.3%。

#### 实施例 7

分别准确地称取 0.04mole 氧化铈和 0.12mole 乳酸。其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{CeL}_3$ , 目标产物的回收率为 92.5%。

#### 实施例 8

分别准确地称取 0.01mole 氧化镨和 0.18mole 乳酸。其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式  $\text{PrL}_3$ , 目标产物的回收率为 90.9%。

#### 实施例 9

分别准确地称取 0.05mole 氧化钕和 0.30mole 乳酸。其余操作同实施例 1。制备的目标产物化学式为  $\text{NdL}_3$ , 目标产物的回收率为 93.1%。

#### 实施例 10

分别准确地称取 0.08mole 混合稀土氯化物和 0.24mole 乳酸。其余操作同实施例 1。制备的目标产物的化学式为  $\text{LnL}_3$  ( $\text{Ln}$ =混合轻稀土), 目标产物的回收率为 90.6%。