



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027706

(51)⁷ C07C 319/20; C07C 323/58; C07C
319/28; B01D 3/14

(13) B

(21) 1-2014-00702

(22) 23/08/2012

(86) PCT/EP2012/066376 23/08/2012

(87) WO 2013/030069 07/03/2013

(30) 10 2011 081 828.6 30/08/2011 DE

(45) 25/03/2021 396

(43) 25/09/2014 318A

(73) Evonik Operations GmbH (DE)

Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) STEFFAN, Martin (DE); HASSELBACH, Hans Joachim (DE); KOERFER, Martin (DE); JAKOB, Harald (DE); GANGADWALA, Jignesh (IN).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CỘT CHUNG CẤT PHẢN ỨNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MUỐI
METIONIN

(57) Sáng chế đề cập đến cột chung cất phản ứng để chuyển hóa methylmercapto propionaldehyt được điều chế từ acrolein thô và methyl mercaptan thô thành axit 2-hydroxy-4-methylmercaptobutyric và/hoặc metionin, và sử dụng chúng trong phương pháp sản xuất axit 2-hydroxy-4-methylmercaptobutyric và/hoặc metionin.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến cột chưng cất phản ứng để chuyển hóa methylmercaptopropionaldehyt được điều chế từ acrolein thô và methyl mercaptan thô thành axit 2-hydroxy-4-methylmercaptobutyric và/hoặc metionin, và sử dụng chúng trong phương pháp sản xuất axit 2-hydroxy-4-methylmercaptobutyric và/hoặc metionin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đối với quá trình tổng hợp acrolein, một số chu trình có thể hiểu được về nguyên lý. Giải pháp đã biết ứng dụng quy trình ngưng tụ formaldehyt và axetaldehyt, hoặc quy trình khử nước glyxerol. Các quy trình thông thường khác chiếm ưu thế trên quy mô công nghiệp là oxy hóa một phần propen. Để điều chế acrolein, phản ứng được thực hiện theo quy trình thông thường, ví dụ trong thiết bị phản ứng ống trong vỏ được nạp đầy chất xúc tác. Phản ứng oxy hóa được xúc tác không đồng nhất của propen tạo ra không chỉ sản phẩm đích acrolein mà còn tạo ra các thành phần thứ cấp khác, phần lớn là axit acrylic và cacbon oxit (CO , CO_2). Các thành phần thứ cấp này gồm, cụ thể là axetaldehyt, formaldehyt, propionaldehyt, axit hữu cơ chưa no, keton và nước (xem US 6,057,481 và DE 1 618 889). Do đó khí phản ứng chứa acrolein trước tiên được rửa bằng nước hoặc bằng hỗn hợp nước-dung môi để giải phóng nó ra khỏi hợp chất có nhiệt độ sôi cao như axit acrylic và axit axetic và chất lắng cặn polyme. Việc đưa khí phản ứng sạch vào nước lạnh tạo ra dung dịch nước acrolein. Các chất khí không ngưng tụ như N_2 , propen dư và propan bất kỳ (tùy theo chất lượng propen), CO và CO_2 ra khỏi bộ phận hấp thụ qua đỉnh và trong một số trường hợp, có thể được sử dụng làm môi trường tạo trơ trong khoang phản ứng. Các thành phần còn lại của khí thải được đưa vào thiết bị đốt. Acrolein thô được tinh chế để giải phóng nó ra khỏi hợp chất có nhiệt độ sôi cao và các chất khí không ngưng tụ thu được từ dung dịch nước acrolein dưới áp suất giảm và ở nhiệt độ tăng, và các chất ổn định thích hợp, ví dụ hydroquinon, được bổ sung vào để chống lại quá trình polyme hóa.

Giải pháp kỹ thuật đã biết mô tả axetaldehyt và nước là các thành phần thứ cấp được tạo thành trong quá trình điều chế acrolein và có mặt trong acrolein thô. Việc chưng cất acrolein thô là khả thi, nhưng acrolein thô được tinh chế bằng cách chưng cất vẫn chứa các lượng nhỏ axetaldehyt. Nếu acrolein thô sau đó được cho phản ứng với methyl mercaptan (MC) để tạo ra 3-methylmercaptopropionaldehyt (MMP), thì giải pháp kỹ thuật đã biết (US 6,057,481, DE 1 618 889) chỉ ra rằng axetaldehyt (và các thành phần thứ cấp dễ bay hơi khác) được loại bỏ từ acrolein thô một cách thuận lợi chỉ sau khi nó được chuyển hóa thành MMP. Nguyên nhân là acrolein dễ bay hơi này sau đó được chuyển hóa thành thành phần có nhiệt độ sôi cao và do vậy có thể được tách riêng một cách dễ dàng hơn từ axetaldehyt hoặc thành phần có nhiệt độ sôi thấp nói chung, và các thành phần này không tác động bất lợi đến quá trình tổng hợp 3-methylmercaptopropionaldehyt từ acrolein và methyl mercaptan. Nguyên tắc tương tự, như được mô tả trong DE 103 59 636 A1, áp dụng vào việc sử dụng methyl mercaptan thô mà H_2S không được chuyển hóa và các chất phản ứng metanol có thể được loại bỏ một cách dễ dàng hơn ra khỏi hợp chất này, sau phản ứng với acrolein để tạo ra 3-methylmercaptopropionaldehyt.

Được chỉ ra thêm là acrolein thô, ngoài hợp chất đã biết như axetaldehyt, có thể còn chứa các lượng nhỏ của rượu allylic (xem Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim 2007, chương "Acrolein und Methacrolein", phần 4, trang 10). Các nghiên cứu của các tác giả sáng chế cho thấy rằng hợp chất chưa no khác như allyl acrylat, allyl axetat và benzaldehyt cũng có thể có mặt, thu được ở dạng sản phẩm phụ của phản ứng oxy hóa một phần propen qua chất xúc tác không đồng nhất. Thành phần allyl, cụ thể là rượu allylic, thậm chí sau phản ứng của acrolein thô với methyl mercaptan khi có mặt chất xúc tác để tạo ra 3-methylmercaptopropionaldehyt và các quy trình tiếp theo (xem DE 103 596 36 A1), không được loại bỏ hoàn toàn và có thể tích tụ trong các quy trình tiếp theo, đặc biệt là trong quá trình chuyển hóa 3-methylmercaptopropionaldehyt qua methylmercaptopropionaldehyt xyanohydrin thành metionin (hoặc, nếu không, thì thành axit 2-hydroxy-4-methylmercaptobutyric (MHA)). Trong Ví dụ 24 của patent Mỹ số 5,905,171 cũng nói rằng, sau phản ứng của acrolein mà có nguồn gốc từ sự oxy hóa có xúc tác của propen với MC để tạo ra MMP, rượu allylic có mặt trong sản phẩm cuối cùng. Tuy nhiên, nó không nêu làm thế nào thành phần này được loại bỏ lần nữa ra khỏi sản

phẩm này trong các quy trình phân tách và tinh chế sản phẩm đầu ra để tạo ra metionin và/hoặc MHA hoặc được xả ra từ quy trình này.

Các nghiên cứu của tác giả sáng chế đã khẳng định rằng sự tích tụ, cụ thể là rượu allylic, xảy ra trong phần đỉnh cột trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm (ví dụ, EP 2 133 329 A2 hoặc EP 0 780 370 A2) của 5-(2-methylmercaptoethyl)hydantoin xảy ra (xem công thức III). Tuy nhiên, việc xả các sản phẩm phụ không mong muốn qua đây là không khả thi theo các điều kiện hiện hành, như trong EP 0 780 370 A2.

Tuy nhiên, việc loại bỏ các hợp chất chưa no này là cần thiết do các thành phần allylic như rượu allylic về cơ bản có độc tính cao hơn các thành phần alkyl no tương ứng của chúng. Metionin và/hoặc sản phẩm MHA được điều chế từ acrolein được sử dụng làm các chất phụ gia thức ăn gia súc trong dinh dưỡng động vật hiện đại. Quy trình sản xuất này do đó phải đảm bảo rằng toàn bộ các hợp chất độc hại được loại bỏ. Từ quan điểm kỹ thuật, sự tích tụ của các thành phần thứ cấp không no như rượu allylic làm hỏng thêm các bước của quy trình tách và tinh chế sản phẩm đầu ra. Ví dụ, trong quy trình điều chế metionin, dung dịch sản phẩm được tinh chế sau khi thủy phân bằng cacbon hoạt hoá là chất hấp phụ. Do đó, nồng độ tăng cao của các tạp chất dẫn đến việc tiêu thụ cacbon hoạt hoá tăng lên và vì thế rút ngắn đáng kể tuổi thọ sử dụng, điều này dẫn đến việc sản xuất lượng chất thải và/hoặc khí thải lớn hơn từ thiết bị này. Tuy nhiên, do nồng độ thấp trong acrolein thô, việc phân tách bằng cách chưng cất chỉ có thể đạt được với chi phí vận hành và vốn đầu tư cao. Ngoài ra, acrolein có giá trị sẽ bị thất thoát trong các bước tách và tinh chế sản phẩm, làm giảm tổng hiệu suất của quy trình. Vì lý do về độ tin cậy của quy trình, việc chuyển hóa acrolein thô và sau đó là loại bỏ các thành phần thứ cấp cũng được ưu tiên hơn do acrolein có khả năng phản ứng cao hơn nhiều so với sản phẩm chuyển hóa MMP. Kết quả là việc khai thác thiết bị tăng lên do việc chưng cất acrolein có độ đậm đặc cao hơn có thể dẫn đến các lắng đọng trong các thiết bị hoặc đường ống dẫn khác nhau, buộc phải có bước tinh chế tốt hơn và số lượng các bước tăng lên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình mà có khả năng loại bỏ các thành phần thứ cấp không no, cụ thể là rượu allylic, từ quy trình điều chế metionin và/hoặc MHA.

Mục đích này của sáng chế đạt được nhờ cột chưng cất phản ứng theo sáng chế và sử dụng chúng trong quy trình theo sáng chế.

Việc loại bỏ các thành phần thứ cấp không no, cụ thể là rượu allylic, sau phản ứng chuyển hóa acrolein thành metionin và/hoặc MHA là đặc biệt có lợi. Đã thấy rằng phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm của tiền chất metionin trong cột chưng cất phản ứng theo sáng chế là đặc biệt thích hợp để loại bỏ các thành phần allyl, cụ thể là rượu allylic, từ hỗn hợp phản ứng. Phản ứng thủy phân có thể được mô tả là sự kết hợp của việc chưng cất hơi nước và phản ứng thủy phân xảy ra đồng thời.

Sáng chế đề cập đến cột chưng cất phản ứng (còn được gọi là cột cất phản ứng hoặc chưng cất phản ứng) với chiều cao gờ chảy tràn bằng 100mm hoặc cao hơn và phương pháp sản xuất liên tục muối metionin bằng cách sử dụng cột chưng cất theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1: hình phía trên thể hiện sơ đồ hình chiếu từ phía trên của đĩa sàng và hình phía dưới, trong một khoang, thể hiện hình chiếu bên của cột theo phương án ưu tiên. Hình chiếu bên thể hiện pha hơi 5, pha lỏng/hơi 6 và pha lỏng 7 trên từng đĩa.

Fig. 2 thể hiện cột đĩa sàng có đường kính bằng 1 m và 18 đĩa sàng được sử dụng để sản xuất liên tục metionin.

Fig. 3 là biểu đồ thể hiện thành phần trên các đĩa sàng khác nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương án ưu tiên có các dấu hiệu thiết kế sau đây:

Chiều cao gờ chảy tràn 8: 100-1000 mm, tốt hơn nếu là 150 – 700 mm

Khoảng cách đĩa 9: 500 – 1000 mm

Tỷ lệ: đường kính cột 4 / chiều dài gờ chảy tràn 3: 1,1-1,3

Tỷ lệ: diện tích tiết diện / diện tích khí chảy qua: 1,5-2

Số lượng các đĩa: 15-25, cụ thể là 18-20.

Diện tích tiết diện có thể được tính toán từ đường kính cột 4. Diện tích khí chảy qua được tính bằng cách lấy diện tích tiết diện trừ đi diện tích của hai ống xả (2).

Tham khảo các phương án ưu tiên của sáng chế được thể hiện trong các điểm phụ.
Sáng chế đề cập cụ thể đến:

1. Cột chưng cất phản ứng để sản xuất muối metionin, trong đó chiều cao gờ chảy tràn là 100 mm hoặc cao hơn.
2. Cột chưng cất phản ứng theo mục 1, trong đó chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 700 mm, khoảng cách giữa các đĩa nằm trong khoảng từ 500 đến 1000 mm, tỷ lệ của đường kính cột với chiều dài gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,3, tỷ lệ của diện tích tiết diện đối với diện tích khí chảy qua nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2 và số lượng các đĩa nằm trong khoảng từ 15 đến 25, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 18 đến 20.
3. Cột chưng cất phản ứng theo các mục 1 hoặc 2, trong đó cột chưng cất phản ứng là cột đĩa sàng, cột đĩa đục lỗ, cột đĩa van hoặc cột đĩa bong bóng.
4. Cột chưng cất phản ứng theo các mục từ 1 tới 3, trong đó tỷ lệ tổng diện tích của tất cả các lỗ / diện tích khí chảy qua nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,08 và đường kính của từng lỗ trong đĩa sàng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mm.
5. Cột chưng cất phản ứng theo mục 1 đến 4, trong đó các chiều cao gờ chảy tràn đảm bảo thời gian lưu trung bình của hỗn hợp tương ứng là nhỏ hơn 0,5 phút mỗi đĩa.
6. Cột chưng cất phản ứng theo mục 1 đến 5, trong đó ziricon được sử dụng làm vật liệu cho các phần tiếp xúc với sản phẩm.
7. Sử dụng cột chưng cất phản ứng theo mục 1 đến 6 để sản xuất metionin.

Diện tích tiết diện có thể được tính toán từ đường kính cột 4. Diện tích khí chảy qua được tính bằng cách lấy diện tích tiết diện trừ đi diện tích của hai ống xả 2.

Nếu cột là cột đĩa sàng (xem Fig. 1), các dấu hiệu dưới đây được ưu tiên:

Tỷ lệ: tổng diện tích của tất cả các lỗ/diện tích khí chảy qua: 0,04-0,08.

Đường kính của từng lỗ trong đĩa sàng 5-10 mm.

Fig. 1, hình phía trên thể hiện sơ đồ hình chiếu từ phía trên của đĩa sàng và hình phía dưới, trong một khoang, thể hiện hình chiếu bên của cột theo phương án ưu tiên. Hình chiếu bên thể hiện pha hơi 5, pha lỏng/hơi 6 và pha lỏng 7 trên từng đĩa.

Theo sáng chế, ngoài nước, amoniac (NH_3) và CO_2 , thành phần alyl không mong muốn tốt hơn là cũng được chưng cất ra ở đỉnh. Theo phương án cụ thể, tất cả NH_3 hoặc một phần của chúng sau đó được ngưng tụ và được sử dụng để tổng hợp hydantoin. Dòng từ đáy của hệ chưng cất phản ứng này chứa muối kim loại kiềm, tốt hơn nếu là muối kali của metionin, được cho xử lý tiếp thành metionin như đã biết trong tình trạng kỹ thuật, và/hoặc MHA.

Môi trường gia nhiệt và cất được sử dụng tốt hơn là hơi, được cấp vào trong điều kiện áp suất ở phía dưới đĩa sàng nằm sát đáy. Lượng, vận tốc và nhiệt độ của dòng hơi tốt hơn nếu được kiểm soát theo cách sao cho đạt được nhiệt độ từ 180°C - 190°C tại cửa xả của cột chưng cất phản ứng, trong khi pha khí thoát ra trên đỉnh của cột ở nhiệt độ từ 160°C - 170°C . Khoảng nhiệt độ này tương ứng với áp suất nằm trong khoảng từ 8-10 bar (áp suất calip) (800kPa đến 1000kPa). Ngoài ra, lượng hơi phụ thuộc vào năng suất mong muốn.

Khoảng cách đĩa có thể, tốt hơn là, được điều chỉnh thích hợp với các pha phản ứng khác nhau trong cột. Theo một phương án, trong nửa trên của cột khoảng cách đĩa và các chiều cao gờ chảy tràn tốt hơn là được giữ ở khoảng cách nhỏ, để đẩy nhanh việc chưng cất phần nhẹ NH_3 và CO_2 , trong khi ở nửa dưới khoảng cách đĩa và các chiều cao gờ chảy tràn là lớn hơn, để hoàn tất việc chuyển hóa với thời gian lưu lâu hơn.

Theo phương án ưu tiên, chiều cao gờ chảy tràn đối với các đĩa bên trên của cột nằm trong khoảng từ 100 đến 200 mm, tốt hơn nếu là 150 mm, ở khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 800 đến 1000 mm, tốt hơn nếu là 1000 mm, và chiều cao gờ chảy tràn đối với các đĩa giữa nằm trong khoảng từ 400 đến 600 mm, tốt hơn nếu là 500 mm, ở khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 700 đến 900 mm, tốt hơn nếu là 800 mm, và chiều cao gờ chảy tràn đối với các đĩa đáy nằm trong khoảng từ 600 đến 800 mm, tốt hơn nếu là 700 mm, ở khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 800 đến 1000 mm, tốt hơn nếu là 1000 mm. Khoảng cách đĩa trong từng trường hợp được đo từ một đĩa đến đĩa dưới nó. Trong trường hợp các cột có từ 15 đến 17 đĩa, thì tốt hơn nếu các đĩa 1 đến 4 được tính là các đĩa trên, các đĩa từ 5 đến 11 là các đĩa giữa và các đĩa phía dưới được tính là các đĩa

đáy. Trong trường hợp các cột chung cất có từ 18 đến 21 đĩa, tốt hơn là các đĩa từ 1 đến 5 được tính là các đĩa trên, các đĩa từ 6 đến 12 là các đĩa giữa và các đĩa phía dưới được tính là các đĩa đáy. Trong trường hợp các cột chung cất có từ 22 đến 25 đĩa, tốt hơn là các đĩa từ 1 đến 7 được tính là các đĩa trên, các đĩa từ 8 đến 16 là các đĩa giữa và các đĩa phía dưới là các đĩa đáy.

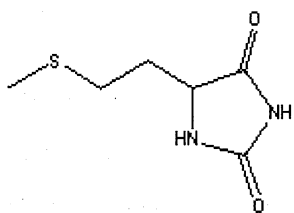
Sáng chế còn đề cập đến phương pháp để sản xuất liên tục muối metionin. Phương pháp theo sáng chế là đặc biệt thích hợp để thủy phân trong môi trường kiềm 5-(2-methylmercaptoethyl)hydantoin để tạo ra muối metionin, 5-(2-methylmercaptoethyl)hydantoin được sản xuất từ 3-methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua (HCN) hoặc từ thành phần mà có thể được sản xuất từ đó. Theo phương án ưu tiên của phương pháp này, chỉ có dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được cấp vào đĩa trên cùng của cột chung cất phản ứng, trong khi dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp vào đĩa nằm dưới đĩa này, tốt hơn nếu là vào đĩa thứ hai tính từ đỉnh. Dung dịch kiềm tuần hoàn tốt hơn là chứa kim loại kiềm cacbonat, tốt hơn nếu là kali cacbonat.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến

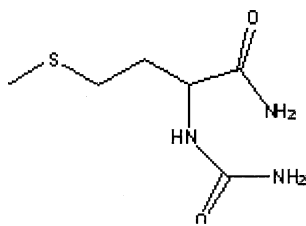
1. Phương pháp để sản xuất liên tục muối metionin, trong đó phương pháp này được tiến hành trong cột chung cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6.
2. Phương pháp theo mục 1, trong đó các bước sau đây được tiến hành:
 - phản ứng của 3-methylmercaptopropionaldehyt với hydro xyanua hoặc thành phần mà có thể được sản xuất ra từ đó, trong đó thu được dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin;
 - thủy phân trong môi trường kiềm 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin thu được thành muối metionin trong cột chung cất phản ứng, trong đó chỉ có dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được cấp vào đĩa trên cùng của cột chung cất phản ứng và dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp vào đĩa dưới đĩa này, tốt hơn nếu là trên đĩa thứ hai tính từ đỉnh.
3. Phương pháp theo mục 2, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn chứa kim loại kiềm cacbonat, tốt hơn nếu là kali cacbonat.
4. Phương pháp theo các mục từ 1 tới 3, trong đó thành phần alyl, cụ thể là rượu alylic, được loại bỏ tại đỉnh của cột chung cất phản ứng.

5. Phương pháp theo các mục từ 1 đến 4, trong đó nước, amoniac và CO₂ được loại bỏ từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng và NH₃ đã loại bỏ được ngưng tụ hoàn toàn hoặc một phần để sử dụng trong quá trình tổng hợp 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.
6. Phương pháp theo các mục từ 1 đến 5, trong đó nồng độ amoniac ở đáy của cột chưng cất nhỏ hơn 120ppm, tốt hơn nếu nhỏ hơn 100ppm và tốt nhất là nhỏ hơn 80ppm.
7. Phương pháp theo các mục từ 1 đến 6, trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160°C đến 190°C.
8. Phương pháp theo mục 7, trong đó nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tại cửa xả của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 180°C đến 190°C.
9. Phương pháp theo mục 7 hoặc 8, trong đó nhiệt độ của pha khí tại đỉnh của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 160°C đến 170°C.
10. Phương pháp theo các mục từ 1 đến 9, trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 8 bar (áp suất calip) đến 10 bar (áp suất calip) (800kPa đến 1000kPa).
11. Phương pháp theo các mục từ 1 đến 10, trong đó hơi được dùng làm môi trường gia nhiệt và cất trong cột chưng cất phản ứng.

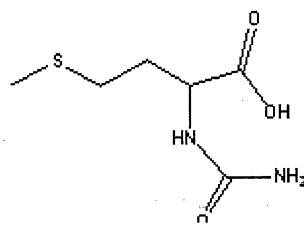
Các chất khởi đầu được ưu tiên để sản xuất 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin (còn được gọi là dẫn xuất hydantoin hoặc ngắn gọn là hydantoin) là 3-methylmercaptopropionaldehyt, hydro xyanua, amoniac và cacbon đioxit. Sản phẩm phụ của phản ứng này là các thành phần amit của axit 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoic, axit 5-(methylmercaptoethyl)-hydantoic, metionin amit và ở các lượng nhỏ, cùng với các thành phần khác, 3-methylmercaptopropionaldehyt xyanohydrin. Các chất này có thể được chuyển hóa thành metionin trong phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm, giống như sản phẩm chính. Một ngoại lệ là 3-methylmercaptopropionaldehyt xyanohydrin, mà khi thủy phân được chuyển hóa thành axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic. Thành phần chính xác của hỗn hợp sản phẩm được tạo ra trong phản ứng hydantoin có thể được làm sáng tỏ bởi HPLC.



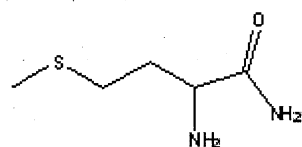
5-(2-methylmercapto)-hydantoin



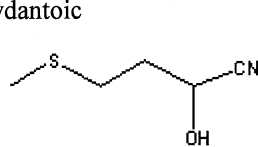
Amit của axit 5-(2-methylmercapto)-hydantoinic



Axit 5-(2-methylmercapto)-hydantoinic

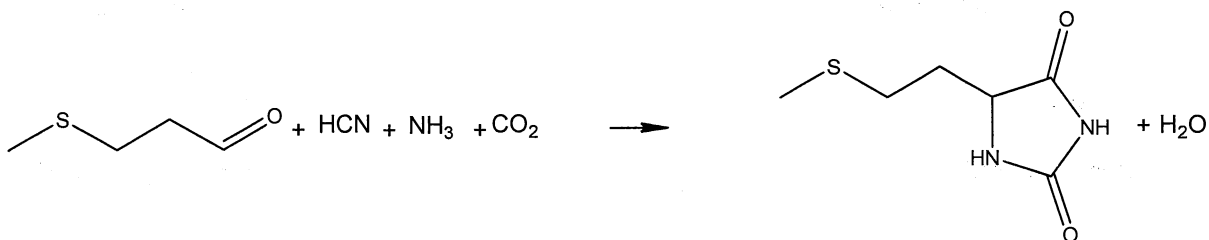


Metionin amit



3-methylmercaptopropionaldehyde-xyanohydrin

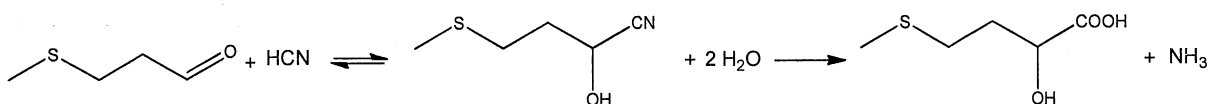
Theo cách khác, trong quy trình sản xuất hydantoin cũng có thể sử dụng MMP-xyanohydrin được tổng hợp trước đó. Để chuyển hóa hoàn toàn MMP thành dẫn xuất hydantoin, thuận lợi là nếu MMP và NH_3 được sử dụng trong bộ phận hấp thụ phản ứng với tỷ lệ mol là khoảng từ 1 đến 3, trong đó phương trình tổng hợp hydantoin cơ bản được thể hiện như sau (công thức I):



Công thức I

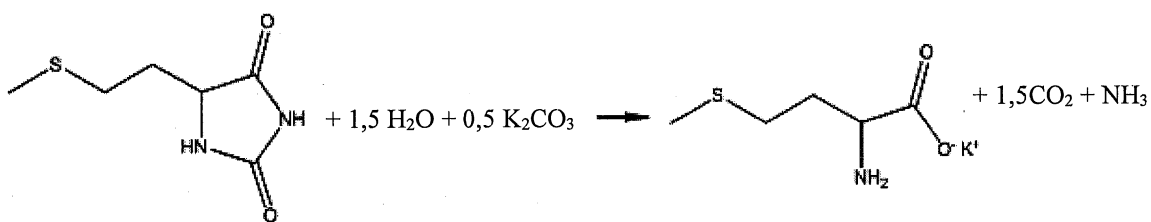
Trong bước tiếp theo, dẫn xuất hydantoin được chuyển hóa trong phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm thành metionin. Metionin là metionin raxemic, mà còn được ký hiệu là D,L-metionin. Bước này của phương pháp theo sáng chế tốt hơn nếu được tiến hành trong cột đĩa sàng, mà được vận hành như là cột chưng cất phản ứng.

Phản ứng để tạo ra axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic (= chất tương tự metionin hydroxy, MHA) xảy ra theo phương trình phản ứng sau.



Công thức II

Cột cất phản ứng được vận hành trong phương pháp theo sáng chế, và tốt hơn là được lắp với các đĩa sàng, vừa chưng cất rất hữu hiệu amoniac, vừa chủ yếu gây ra phản ứng rất thuận lợi để thủy phân trong môi trường kiềm hydantoin để tạo thành muối kali của metionin. Phản ứng xảy ra theo công thức III.

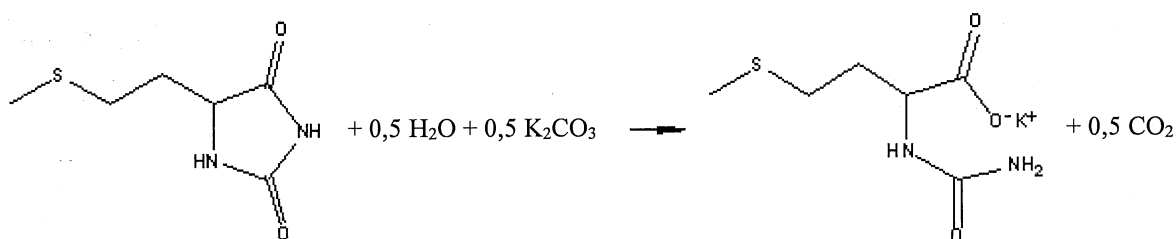


Công thức III

Cột chưng cất phản ứng theo sáng chế tốt hơn được vận hành trong hệ thống kết hợp bộ phận hấp thụ phản ứng - chưng cất phản ứng. Lượng NH_3 cần thiết cho mục đích này không cần phải được điều chế và được nạp vào theo cách riêng rẽ, mà tuần hoàn trong hệ thống này. Nồng độ của amoniac trong sản phẩm đáy tốt hơn là nhỏ hơn 120ppm, tốt hơn nữa nếu là nhỏ hơn 100ppm và tốt nhất là nhỏ hơn 80ppm. Cách thức vận hành này có nghĩa là ở “trạng thái ổn định” có thể hoàn toàn không cần nạp NH_3 từ bên ngoài.

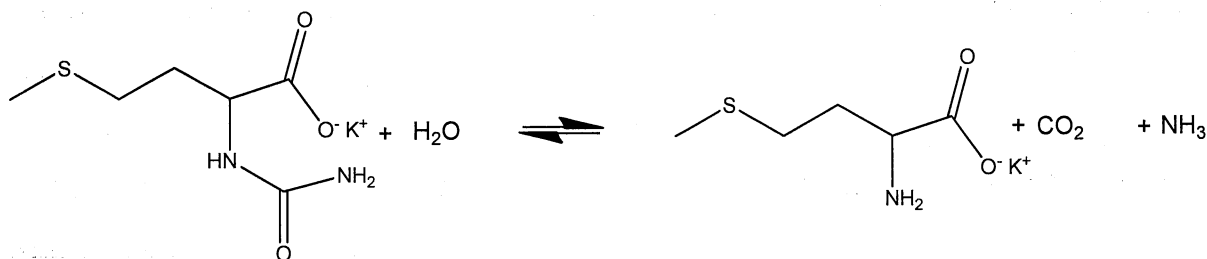
Đã phát hiện ra rằng khi phản ứng thủy phân hydantoin được tiến hành trong cột chưng cất phản ứng được thiết kế là cột đĩa sàng thì có thể đạt được một số hiệu quả có lợi.

Các nghiên cứu chuyên sâu của chính các tác giả sáng chế về cơ chế phản ứng của sự thủy phân hydantoin đã bất ngờ chỉ ra là, đầu tiên, có sự tạo thành sản phẩm trung gian bền, cụ thể là muối kali của axit hydantoic, theo phương trình sau (công thức IV).



Công thức IV

Quá trình phân hủy kiểu thủy phân tiếp của axit hydantoic xảy ra theo phương trình sau (công thức V):



Công thức V

Vì muối kali đã tạo thành có thể phản ứng nhờ phản ứng cân bằng trở lại thành muối của axit hydantoic, để sự chuyển hóa là hoàn toàn nhất có thể, với thời gian phản ứng ngắn như được yêu cầu về mặt công nghiệp, sẽ là ưu điểm đáng kể nếu, ngoài thành phần alyl, amoniac và CO_2 cũng được loại bỏ một cách hiệu quả từ pha lỏng trong quá trình phản ứng. Trong một phương án, cột đĩa sàng được sử dụng cho mục đích này.

Sự kết hợp ưu tiên của cột chưng cất phản ứng và bộ phận hấp thụ phản ứng cho phép tạo ra các điều kiện xử lý mà khiến cho việc sản xuất metionin đặc biệt có lợi về mặt kinh tế. Để khống chế NH_3 bền tắc nghẽn trong hệ thống chưng cất phản ứng-hấp thụ phản ứng, trong phương án khác, một phần nhỏ của dòng có thể được lấy ra một cách thận trọng từ sản phẩm khí trên đỉnh và được bỏ đi. Bằng cách này, NH_3 dư được tạo ra có thể được loại bỏ khỏi hệ thống này theo cách thân thiện với môi trường và tránh thất thoát nguyên liệu thô có giá trị.

Cột chưng cất phản ứng có thể có các điểm lấy mẫu trên một hoặc nhiều hoặc tất cả các đĩa. Tốt hơn là nó có các điểm lấy mẫu trên mỗi đĩa thứ tư, mỗi đĩa thứ ba, mỗi đĩa thứ hai đến thứ tư hoặc thứ ba, đặc biệt tốt hơn là trên mỗi đĩa thứ hai. Các mẫu đã lấy tốt hơn là được để nguội và được phân tích về hydantoin, axit hydantoic, metionin, methionyl-metionin bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Hàm lượng NH_3 có thể được xác định bằng cách đo điện thế bằng điện cực chọn lọc ion.

Phương án ưu tiên của cột chưng cất phản ứng được lắp với các đĩa sàng (xem Fig. 1) có thể được vận hành với lượng hơi nhỏ hơn 0,25 tấn hơi trên mỗi tấn dung dịch xử lý, được nạp ở đỉnh của cột. Điều này hoàn toàn bất ngờ, do ở áp suất cao trong cột chưng cất phản ứng được mô tả trên đây và sự tuần hoàn NH_3 lớn nêu trên, khi sử dụng hệ thống chưng cất phản ứng-hấp thụ phản ứng, từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng của khoảng 0,4 tấn NH_3 trên mỗi tấn MMP được sử dụng, dự kiến là lượng NH_3 lớn hơn nhiều bị hao hụt qua đáy cột. Giới hạn dưới được áp dụng cho lượng hơi đã sử dụng khi đạt tới điểm gọi là điểm rò rỉ của các đĩa sàng. Điều này được hiểu là hiệu quả mà bắt đầu từ lưu lượng khí bị giảm nhất định từ bên dưới, chất lỏng được xả (rò rỉ) tăng dần trực tiếp qua các lỗ của các đĩa sàng và không còn chiếm đường dẫn dự kiến qua các ống xả 2. Kết quả là, thời gian lưu cho phản ứng thủy phân có thể bị mất và do đó chức năng mong muốn của cột chưng cất phản ứng có thể bị cản trở. Trong các nghiên cứu chi tiết về hệ thống phản ứng này, đã xác định được là điểm rò rỉ bằng 50% lượng hơi cụ thể nêu trên. Lượng

hơi được ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,13 tấn hơi trên một tấn dung dịch xử lý đến 0,4 tấn hơi trên một tấn dung dịch xử lý, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,20 tấn hơi trên một tấn dung dịch xử lý đến 0,25 tấn hơi trên một tấn dung dịch xử lý.

Theo một phương án ưu tiên, ziricon được sử dụng trong cột chưng cất phản ứng và/hoặc trong bộ phận hấp thụ phản ứng và/hoặc trong thiết bị phản ứng thứ hai làm vật liệu cho các bộ phận tiếp xúc với sản phẩm. Kết quả là, sự hư hỏng do ăn mòn đối với các bộ phận tiếp xúc với sản phẩm có thể tránh được lâu dài. Sự kết hợp xử lý khả thi của cột chưng cất phản ứng và bộ phận hấp thụ phản ứng đã thể hiện là đặc biệt có lợi, trái với quan niệm là ziricon là vật liệu giá thành cao, bởi vì sự kết hợp chặt chẽ hai bước xử lý này làm giảm thiểu số lượng và chiều dài của các đường ống nối và số thùng đệm. Vì vậy, phương pháp theo sáng chế về tổng thể rất bền vững, vì nó tránh được việc xả ra các kim loại nặng có hại cho môi trường như crom và niken do sự ăn mòn. Hơn nữa, sự kết hợp chặt chẽ của các bước xử lý này có ý nghĩa là nhiệt thải ra do sự vận hành của cột có thể được tận dụng tối ưu để làm nóng các dòng cấp vào và thêm vào đó để vận hành thiết bị bay hơi.

Hệ thống phản ứng theo sáng chế bảo đảm đủ thời gian lưu của các tác nhân tham gia phản ứng trong cột. Đồng thời, do giá thành cao của ziricon vật liệu, là có lợi nếu có thể giữ được số đĩa nhỏ. Các đĩa này tốt hơn là các đĩa sàng. Các thiết kế đĩa thông thường khác (ví dụ các đĩa có khe, đĩa van hoặc đĩa nắp bong bóng) có thể được sử dụng, nhưng chúng có nhược điểm là việc chế tạo chúng từ ziricon vật liệu rất khó. Do đó, trong ứng dụng này, đề cập đến các đĩa sàng và các cột đĩa sàng. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn vào các đĩa này, mà còn bao gồm tương đương các đĩa có khe, đĩa van hoặc đĩa nắp bong bóng hoặc các cột đĩa có khe, cột đĩa van hoặc cột đĩa nắp bong bóng, trừ khi được đề cập rõ ràng theo cách khác.

Theo một phương án, cột chưng cất phản ứng tạo ra sự thủy phân về lượng của hydantoin ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160°C đến 180°C trong khoảng áp suất từ 8 bar (áp suất calip) đến 10 bar (áp suất calip) (800kPa đến 1000kPa) trong thời gian lưu nhỏ hơn 10 phút, trong đó cột này bảo đảm thời gian lưu trung bình nhỏ hơn 0,5 phút trên một đĩa. Chiều cao gờ chảy tràn có ảnh hưởng quan trọng lên thời gian lưu của từng đĩa sàng (xem Fig.1). Đã bất ngờ phát hiện ra là, các chiều cao gờ chảy tràn lớn hơn nữa là

khả thi trong hệ thống phản ứng theo sáng chế so với các chiều cao gờ chảy tràn được mô tả trong giải pháp đã biết (xem, ví dụ Mersmann, Thermische Verfahrenstechnik (Thermal process engineering), trang 222, Springer Verlag, 1980). Chiều cao gờ chảy tràn lên đến tối đa là 60 mm được đề cập sau đây, trong khi chiều cao gờ chảy tràn lên đến 1000 mm được sử dụng trong trường hợp được yêu cầu bảo hộ. Do đó, theo một phương án ưu tiên, việc sử dụng ziricon làm vật liệu được giảm thiểu, trong khi làm giảm đồng thời nồng độ NH_3 ở cửa xả của cột đến mức nhỏ hơn 100 ppm.

Dung dịch cái từ sự kết tủa của muối metionin tốt hơn là được sử dụng để thủy phân hydantoin trong môi trường kiềm. Dung dịch cái này chứa các muối kali chủ yếu là KHCO_3 . Dung dịch này sau đó tốt hơn là được cô đặc, để loại CO_2 và nước, điều này dẫn đến dung dịch có hàm lượng kali cacbonat cao và do đó độ bazơ tăng, điều này là thuận lợi cho phản ứng thủy phân.

Năng lượng cần thiết để vận hành bước bay hơi này có thể thu được theo cách đặc biệt thích hợp từ nhiệt thải của sự kết hợp chung cất phản ứng - hấp thụ phản ứng. Theo một phương án ưu tiên, lượng nước cần để sản xuất lượng hơi cần thiết để vận hành cột chung cất phản ứng thu được từ phần ngưng của bước bay hơi. Theo cách này, quy trình sản xuất metionin hoàn chỉnh có thể được vận hành rộng rãi mà không tạo ra nước thải, điều này là lợi thế đáng kể về mặt môi trường.

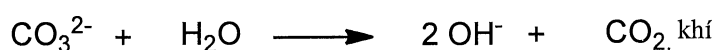
Theo phương án ưu tiên, để thủy phân trong môi trường kiềm, các dung dịch phản ứng được đưa vào trong cột chung cất phản ứng theo cách sao cho chỉ dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được cấp vào ở đĩa trên cùng và dung dịch kali kiềm tuần hoàn được cấp trên đĩa nằm dưới nó, tốt hơn là trên đĩa thứ hai từ đỉnh. Do đó, trước tiên tốt hơn là NH_3 , CO_2 và HCN được cất từ dung dịch hydantoin và được tái tuần hoàn cho phản ứng của hydantoin. Kết quả là, cụ thể là sự hao hụt HCN theo công thức VI được giảm thiểu và đồng thời tránh được sự tạo thành kali format. Kali format, là muối trung tính, không thích hợp để hỗ trợ phản ứng thủy phân hydantoin và do đó phải được tách khỏi chu trình kali. Các hao hụt kali đi kèm phải được bù bằng cách sử dụng KOH . Việc cấp tiếp dung dịch hydantoin và dung dịch kali kiềm tuần hoàn ở đỉnh cột chung cất phản ứng do đó tránh được chi phí về nguyên liệu thô và loại bỏ chất thải.



Công thức VI

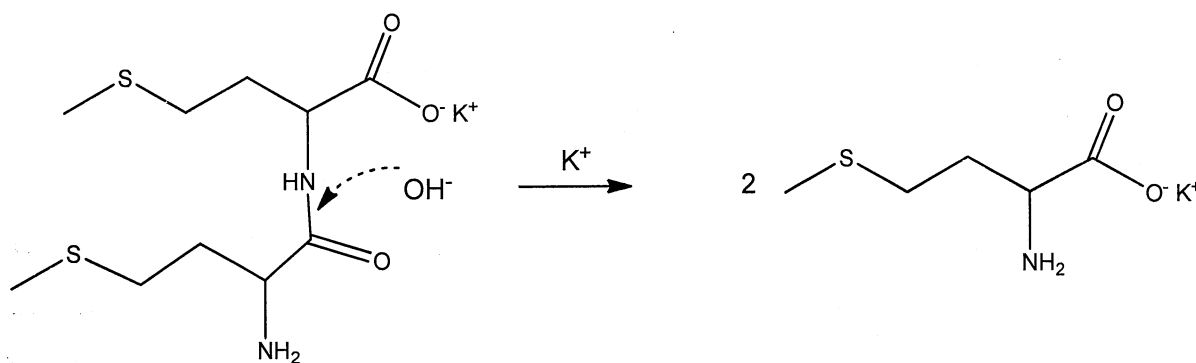
Theo một phương án ưu tiên, bằng cách sử dụng cột chưng cất phản ứng với các đĩa sàng, thuật lợi là sự tạo thành các sản phẩm phụ như metionin dipeptit được ngăn chặn. Do sự tạo thành metionin dipeptit cần sự có mặt đồng thời của hợp chất khởi đầu hydantoin và muối kali của metionin, sự tách hiệu quả các tác nhân tham gia phản ứng là có lợi cho việc tránh phản ứng này. Điều này xảy ra theo cách đặc biệt thích hợp trong cột chưng cất phản ứng được trang bị các đĩa sàng, vì việc trộn lại được ngăn ngừa rộng khắp trong hệ thống này. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn vào đó, mà bao gồm tương đương các đĩa có khe, đĩa van hoặc đĩa nắp bong bóng hoặc các cột đĩa có khe, cột đĩa van hoặc cột đĩa nắp bong bóng, trừ khi được đề cập rõ ràng theo cách khác. Theo cách này, các tỷ lệ có trong hỗn hợp phản ứng được thủy phân là 98% mol Met và 2% mol Met-dipeptit, trong đó thời gian lưu nhỏ hơn 10 phút là cần thiết.

Phương pháp ưu tiên theo sáng chế để thủy phân hydantoin trong môi trường kiềm trong cột đĩa sàng làm giảm thiểu sự tạo thành sản phẩm phụ Met-dipeptit bằng cách tận dụng hai tác động hiệp đồng. Mặt khác, thiết kế đĩa ngăn ngừa rộng khắp sự trộn lại và kết quả là sự tạo thành Met-dipeptit bị ức chế, và mặt khác công đoạn cất cường độ mạnh làm tăng độ bazơ trong dung dịch phản ứng, như được thể hiện bởi phương trình phản ứng dưới đây.



Công thức VII

Tỷ lệ bazơ tăng lại đẩy nhanh sự phân cắt Met-dipeptit thu được. Cơ chế này được thể hiện trong công thức VIII:



Công thức VIII

Điều này giải thích cột đĩa sàng nhiều tầng theo sáng chế vừa làm giảm thiểu sự tạo thành Met-dipeptit vừa hỗ trợ sự phân hủy dipeptit do thủy phân của dipeptit như thế nào, điều này làm giảm mạnh toàn bộ các hao hụt liên quan đến sự tạo thành sản phẩm phụ và việc loại bỏ nó.

Sự có mặt lượng thích hợp của các hợp chất bazơ không dễ bay hơi trong chất nền phản ứng là quan trọng cho sự chuyển hóa hiệu quả hydantoin thành metionin trong cột theo sáng chế. Các chất này là các muối kali, như KOH, kali cacbonat, kali hydro cacbonat, kali-metionin, muối kali của Met-dipeptit. Do các muối kali này được tái sinh với lượng rất lớn, nhưng đồng thời các muối kali của các axit mạnh cũng được tạo thành trong các phản ứng phụ, do đó quan trọng là phải kiểm soát độ bazơ trong chu trình kali và giữ nó ổn định.

Do đó trong quy trình liên tục theo sáng chế, quan trọng là phải xác định độ bazơ, cụ thể là ở cửa xả của cột. Với mục đích này, mẫu được lấy và sau khi nó đã được làm mát đến nhiệt độ môi trường, nó được chuẩn độ axit-bazơ cổ điển. Tốt hơn là độ pH của hỗn hợp phản ứng ở cửa xả của cột nằm trong khoảng từ 4 đến 5. Tốt hơn là giá trị độ bazơ trong chất nền phản ứng khi kết thúc phản ứng nằm trong khoảng từ 2,2 đến 2,8 mol bazơ trên một kg dung dịch được xà phòng hóa, tốt hơn là 2,5 mol bazơ/kg dung dịch được xà phòng hóa. Các độ bazơ thấp hơn dẫn đến sự tạo thành Met-dipeptit tăng và nồng độ NH_3 cao hơn trong sản phẩm được xà phòng hóa. Giá trị độ bazơ cao hơn nghĩa là, so với lượng Met được tạo ra, lượng tuần hoàn của các muối kali kiềm tăng là cần thiết trong quy trình này. Điều này làm tăng chi phí năng lượng và do đó không sinh lợi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Fig.2 giải thích thêm cho sáng chế.

Sự sản sinh hydantoin xảy ra trong hệ thống phản ứng R-1. Các nguyên liệu thô HCN và MMP được trộn qua các điểm cấp S-1 và S-2 với khoảng 20 lần lượng dung dịch phản ứng của hydantoin được tuần hoàn bằng bơm P-1. Thiết bị trao đổi nhiệt H-1 dùng để thu nhiệt và duy trì các thành phần trong thiết bị phản ứng R-1 tốt hơn là ở nhiệt độ từ 100°C đến 120°C . Theo cách khác, hỗn hợp trộn trước của MMP và HCN hoặc MMP-

xyanohydrin được sản xuất riêng cũng có thể được cấp vào trong dòng được tuần hoàn bằng bơm P-1. Sau đó dòng kết hợp thu được được sử dụng làm tia dẫn động trong máy trộn phun để đưa các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp được ngưng tụ một phần (S-3) từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng R-2 tiếp xúc chặt chẽ với dung dịch xử lý của hydantoin và đưa chúng trở lại thiết bị phản ứng R-1. Qua dòng S-5, được rửa bằng nước (S-4) cho đến khi hết NH_3 , dòng chứa CO_2 ra khỏi thiết bị phản ứng R-1. Dòng CO_2 này xuất hiện vì theo công thức III, trong phản ứng thủy phân hydantoin với sự có mặt của kali cacbonat, theo hệ số tỷ lệ lượng CO_2 tạo thành trên một mol metionin được tạo ra nhiều hơn 0,5 mol so với lượng cần để tạo thành hydantoin theo công thức I. Dòng CO_2 không chứa NH_3 thu được, như được mô tả trong US 7.655.072 B2, thường được quay lại bộ phận xử lý để tách metionin tinh thể, vì CO_2 được sử dụng ở đó để trung hòa dung dịch xử lý kiềm.

Dòng chứa hydantoin lỏng S-6 được dẫn qua thiết bị phản ứng thứ hai R-3, để hoàn tất quá trình chuyển hóa. Đồng thời, sự xâm nhập của MMP-xyanohydrin vào trong thiết bị phản ứng thủy phân R-2 được ngăn ngừa. Để giảm thiểu năng lượng cần thiết trong cột chưng cất phản ứng R-2, dòng xử lý chứa hydantoin S-6 tốt hơn là được gia nhiệt sơ bộ đến nhiệt độ 130°C bằng thiết bị trao đổi nhiệt H-2 trước khi đi vào ở đĩa trên cùng của cột đĩa sàng R-2. Trên đĩa 1 của cột chưng cất phản ứng, trước hết lượng HCN bất kỳ còn tồn tại tốt hơn là được đẩy ra. Điều này làm giảm sự thủy phân của HCN thành muối kali của axit formic, mà theo cách khác, sẽ xảy ra trong kiềm trong cột chưng cất phản ứng (công thức VI).

Phản ứng thủy phân hydantoin thành metionin bắt đầu với sự có mặt đồng thời của dung dịch xử lý chứa hydantoin và dòng S-8, đi được từ các dịch lọc được cô đặc từ quá trình xử lý đến các muối metionin rắn S-9. Dòng S-8 lấy nhiệt nhiều nhất có thể từ sản phẩm dưới các đáy của cột chưng cất phản ứng (thiết bị trao đổi nhiệt H-4) và vì vậy tốt hơn là được gia nhiệt đến nhiệt độ 170°C . Nhờ thiết bị bay hơi H-5, hơi tốt hơn là được tạo ra để vận hành cột chưng cất phản ứng, bằng cách sử dụng các sản phẩm ngưng tụ từ quá trình xử lý (dòng S-7) làm nguồn nước.

Qua dòng S-10, các thành phần allyl không mong muốn được loại bỏ. Ngoài ra, dòng S-10 cũng được sử dụng để điều chỉnh sự cân bằng ammoniac trong hệ thống kết

hợp theo sáng chế, bởi vì, trước hết, việc sử dụng lượng dư HCN khi tổng hợp hydantoin và thủy phân nó thành NH_3 và axit formic, dẫn tới làm tăng lượng bổ sung NH_3 , mà có thể được thu hồi rất chọn lọc ở điểm này, tức là, không có hao hụt hydantoin hoặc metionin. Thiết bị bay hơi H-3 tạo ra, từ nước cấp cho nồi hơi, hơi gia nhiệt có mức áp suất 3 bar (300mPa) (áp suất calip) (130°C) mà tốt hơn là được sử dụng để làm bay hơi dung dịch cái metionin. Do đó lý tưởng là nhiệt thải từ cột chưng cất phản ứng được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 190°C có thể được sử dụng trong quá trình xử lý tiếp theo, sao cho quy trình sản xuất metionin hoàn chỉnh theo phương pháp theo sáng chế là cực kỳ có lợi về năng lượng và do đó có ích về kinh tế.

Ví dụ 2

Cột đĩa sàng có đường kính bằng 1 m và 18 đĩa sàng như được thể hiện trên Fig.2 được sử dụng để sản xuất liên tục metionin. Bảng dưới đây thể hiện sự bố trí của các đĩa sàng, khoảng cách và các chiều cao gờ chảy tràn của chúng:

Đĩa số	Chiều cao gờ chảy tràn [mm]	Khoảng cách đĩa [mm]
1 đến 5	150	1000
6 đến 12	500	800
13 đến 18	700	1000

Thùng R-1 được vận hành với mức chứa bằng 3 m^3 , và thiết bị phản ứng thứ hai có mức chứa bằng 1 m^3 . Bơm P-1 tạo ra lưu lượng tuần hoàn bằng 42 tấn/giờ. Ở S-1, 442 kg/giờ HCN ($16,92 \text{ kmol/giờ}$) và ở S-2, 1688 kg/giờ MMP ($16,24 \text{ kmol/giờ}$) được cấp vào trong dòng này. Qua S-3, dòng 6063 kg/giờ với hàm lượng NH_3 bằng 11,6% khối lượng các sản phẩm ngưng tụ từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng được trộn vào trong dung dịch xử lý tuần hoàn. Khí CO_2 dư (400 kg/giờ) ra khỏi thùng R-1 qua cột rửa, được cấp nước ở đỉnh (S-4) với lưu lượng 770 kg/giờ, sao cho dòng khí thải được rửa cho đến khi không còn NH_3 và sau đó có thể được tái tuần hoàn.

Bằng thiết bị ngưng tụ H-1, nhiệt độ ở cửa xả của R-1 được kiểm soát ở nhiệt độ 105°C . Dung dịch phản ứng hydantoin (S-6) được dẫn qua thiết bị phản ứng thứ hai R-3 để hoàn tất phản ứng, nó được gia nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt H-2 đến nhiệt độ 130°C và sau đó được cấp ở đĩa trên cùng của cột đĩa sàng. 14,14 tấn/giờ dung dịch xử lý chứa kali cacbonat (S-8), được gia nhiệt bằng thiết bị trao đổi nhiệt H-4 đến nhiệt độ

170°C, chứa các thành phần sau: 66 g/kg Met, 158 g/kg kali, 48 g/kg Met-Met, 6,5 g/kg MHA, 12,5 g/kg format, 3,6 mol bazơ/kg để tạo độ bazơ, được bơm lên đĩa 2.

Dòng hơi cần để vận hành (5470 kg/giờ) được tạo ra bởi thiết bị bay hơi H-5 (S-7) và được cấp vào bên dưới đĩa sàng thấp nhất. Từ dòng được chưng cất ở đỉnh, dòng riêng phần S-10 (54 kg/giờ) được chuyển hướng và được bỏ đi. Lượng rượu alylic trong S-10 ở đây nằm trong khoảng từ 0,5-1,7 kg/h.

Áp suất ở đỉnh cột đĩa sàng là 8,2 bar (820mPa) (theo đồng hồ) và nhiệt độ ở cửa nạp của thiết bị trao đổi nhiệt H-3 bằng 165°C. Áp suất chênh lệch trên tất cả các đĩa sàng bằng 450 mbar.

Nhiệt độ ở đáy cột bằng 189°C.

Ở cửa xả của cột có dòng S-9 là 22,15 tấn/giờ, chứa các thành phần sau: 149 g/kg Met, 32 g/kg Met-Met, 101 g/kg kali, 8,2 g/kg format, 4,2 g/kg MHA và với độ bazơ bằng 2,5 mol bazơ/kg.

Cột đĩa sàng được trang bị các điểm lấy mẫu trên các đĩa 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 và 18. Các mẫu được làm mát ngay và được phân tích bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) về hydantoin, axit hydantoic, metionin, metionyl-metionin. Hàm lượng NH₃ được xác định bằng phép đo hiệu điện thế bằng điện cực chọn lọc ion. Các nồng độ của rượu alylic được xác định bằng cách sử dụng mô hình Aspen. Việc phân tích trực tiếp rượu alylic được tiến hành trong AC thô và trong quá trình tổng hợp hydantoin (R-1). Thành phần trên các đĩa sàng khác nhau được trình bày trong bảng dưới đây và trên Fig.3.

	Metionin	NH ₃	Hydantoin	Axit hydantoic	Metionyl-Met	rượu alylic*
Đĩa sàng số	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
2	31	14,2	131	18	30	1,1E+00
4	69	8,4	91	23	32	1,5E-01
6	101	5	56	26	34	2,1E-02
8	122	2,4	34	19	35	2,8E-03
10	141	1,5	15,1	10	35,5	3,5E-04
12	158	0,7	6,4	5	36	4,5E-05
14	164	0,6	3,2	2,4	35	5,9E-06
16	166	0,2	1,2	0,6	33	7,9E-07
18	167	0,1	0	0	32	9,9E-08

* Số liệu từ mô hình Aspen

Để xác định thời gian lưu, hàm lượng các chất lỏng được xác định liên tục, trước tiên bằng cách dừng đồng thời các dòng S-6, S-7, S-8 và S-9. Sau khi chờ cho đến khi không còn ghi được sự tăng mức nồng độ ở đáy cột, mức nồng độ ban đầu được phục hồi ở đáy cột bằng cách bơm ra. Lượng dung dịch được bơm ra bằng 2,4 tấn. Do năng suất khi vận hành liên tục là 22,15 tấn/giờ, điều này dẫn đến thời gian lưu của pha lỏng bằng 6,5 phút.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Cột chưng cất phản ứng để sản xuất muối metionin, trong đó trong cột chưng cất phản ứng này, quá trình thủy phân trong môi trường kiềm của 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin thành muối metionin được tiến hành, và trong đó:

chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 100 đến 800 mm,

khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 500 đến 1000 mm,

tỷ lệ của đường kính cột và chiều dài gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,3,

tỷ lệ của diện tích tiết diện và diện tích khí chảy qua nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2, và

số lượng các đĩa nằm trong khoảng từ 15 đến 25.

2. Cột chưng cất phản ứng theo điểm 1, trong đó số lượng các đĩa nằm trong khoảng từ 18 đến 20.

3. Cột chưng cất phản ứng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 150 đến 700mm.

4. Cột chưng cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó cột chưng cất phản ứng là cột đĩa sàng, cột đĩa đục lỗ, cột đĩa van hoặc cột đĩa bong bóng.

5. Cột chưng cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ của tổng diện tích của tất cả các lỗ/diện tích khí chảy qua nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,08 và đường kính của từng lỗ trong đĩa sàng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mm.

6. Cột chưng cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chiều cao gờ chảy tràn đảm bảo thời gian lưu trung bình của hỗn hợp tương ứng là nhỏ hơn 0,5 phút mỗi đĩa.

7. Cột chưng cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó ziricon được sử dụng làm vật liệu cho các bộ phận tiếp xúc với sản phẩm.

8. Phương pháp để sản xuất liên tục muối metionin, trong đó phương pháp này được tiến hành trong cột chưng cất phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó muối metionin được tạo thành bằng quá trình thủy phân trong môi trường kiềm của 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin trong cột chưng cất phản ứng và trong đó thành phần alyl được loại bỏ ở đỉnh của cột chưng cất phản ứng này.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau đây:

- tiến hành phản ứng của 3-methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua hoặc của thành phần mà có thể được sản xuất từ đó, trong đó dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin thu được;
- thủy phân trong môi trường kiềm 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin để thu được muối metionin trong cột chưng cất phản ứng, trong đó chỉ có dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được cấp vào đĩa trên cùng của cột chưng cất phản ứng và dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp vào đĩa được đặt dưới nó.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp trên đĩa thứ hai.

11. Phương pháp theo điểm 9 hoặc 10, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn chứa kim loại kiềm cacbonat.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó kim loại kiềm cacbonat là kali cacbonat.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 12, trong đó rượu allylic được loại bỏ ở đỉnh của cột chưng cất phản ứng.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 13, trong đó nước, amoniac và CO_2 được loại bỏ từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng và NH_3 đã loại bỏ được ngưng tụ hoàn toàn hoặc một phần và được sử dụng trong quá trình tổng hợp 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 14, trong đó nồng độ amoniac trong đáy của cột chưng cất là nhỏ hơn 120ppm.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó nồng độ amoniac nhỏ hơn 100ppm.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó nồng độ amoniac nhỏ hơn 80ppm.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 17, trong đó quá trình thủy phân trong môi trường kiềm được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160°C đến 190°C .

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tại cửa xả của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 180°C đến 190°C .

20. Phương pháp theo điểm 18 hoặc 19, trong đó nhiệt độ của pha khí tại đỉnh của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 160°C đến 170°C .

21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 20, trong đó quá trình thủy phân trong môi trường kiềm được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 8 bar (áp suất calip) đến 10 bar (áp suất calip) (800kPa-1000kPa).

22. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 21, trong đó hơi được dùng làm môi trường gia nhiệt và cất trong cột chưng cất phản ứng.

Fig. 1/3

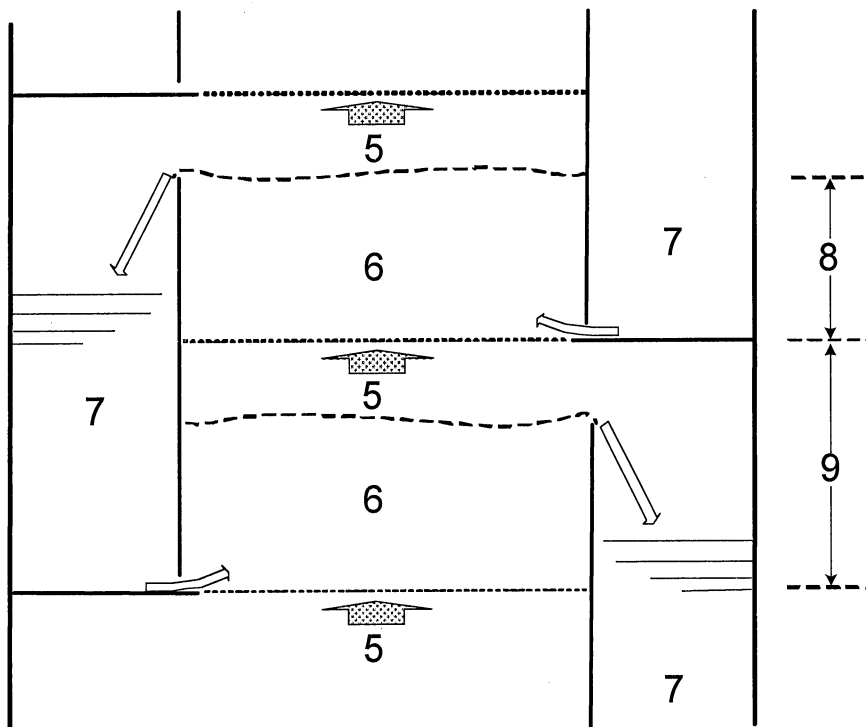
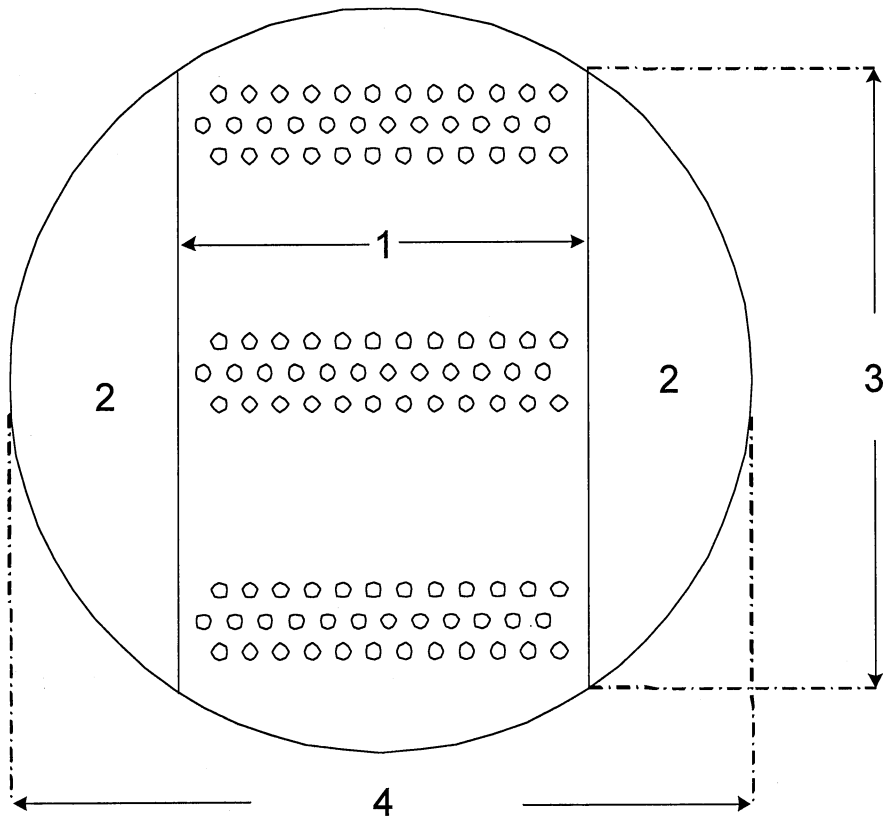


Fig. 2/3

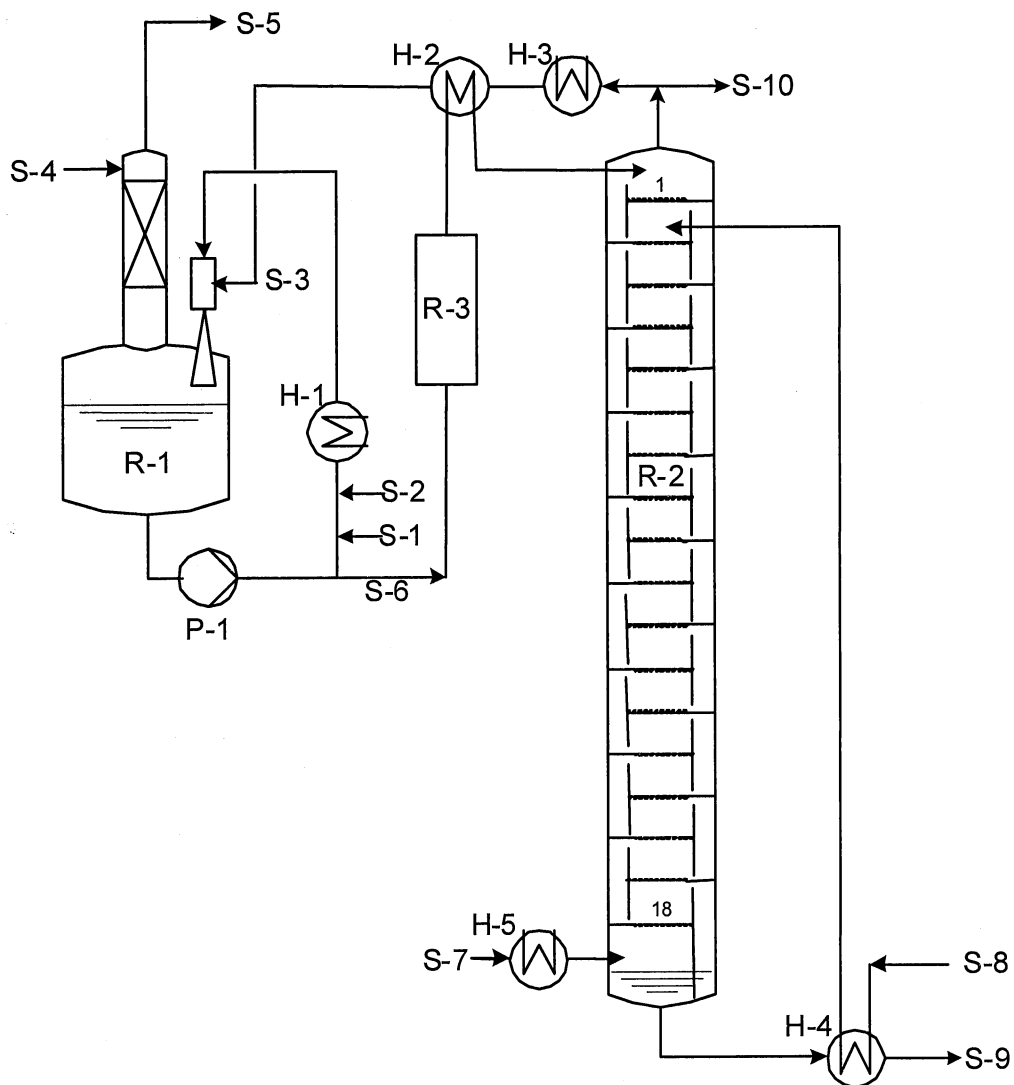


Fig. 3/3

