



(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)



1-0027711

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

(13) B

(21) 1-2014-00544

(22) 23/08/2012

(86) PCT/EP2012/066375 23/08/2012

(87) WO 2013/030068 07/03/2013

(30) 61/529,013 30/08/2011 US

(45) 25/03/2021 396

(43) 25/09/2014 318A

(73) Evonik Operations GmbH (DE)

Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) HASSELBACH, Hans, Joachim (DE); KOERFER, Martin (DE); GRUENER,
Christof, P (DE); HANRATH, Franz, H (DE); STOCK, Juergen (DE);
GANGADWALA, Jignesh (IN); KRULL, Horst (DE).

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

(54) HỆ THỐNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MUỐI METIONIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất muối metionin, cụ thể là phương pháp sản xuất muối metionin bắt đầu từ các tiền chất 3-methylmercaptopropionaldehyt (MMP) và hydro xyanua (HCN) hoặc bắt đầu từ ít nhất một thành phần có thể được điều chế từ các nguyên liệu thô này như methylmercaptopropionaldehyt-xyanohydrin (MMP-CN). Cụ thể là sáng chế đề cập đến phản ứng thủy phân 5-(2-methylmercapto)-hydantoin trong môi trường kiềm trong cột chưng cất phản ứng. Sáng chế còn đề cập đến hệ thống phản ứng thích hợp cho phương pháp này, hệ thống này bao gồm cột chưng cất phản ứng và ứng dụng hệ thống phản ứng này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất muối metionin, cụ thể là sản xuất muối metionin bắt đầu từ các tiền chất 3-methylmercaptopropionaldehyt (MMP) và hydro xyanua (HCN) hoặc bắt đầu từ ít nhất một thành phần có thể được điều chế từ các nguyên liệu thô này, như methylmercaptopropionaldehyt-xyanohydrin (MMP-CN). Cụ thể là, sáng chế đề cập đến phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm của 5-(2-methylmercapto)-hydantoin trong cột. Sáng chế còn đề cập đến hệ thống phản ứng thích hợp cho phương pháp này, hệ thống này bao gồm cột chưng cất phản ứng, và ứng dụng của hệ thống phản ứng này.

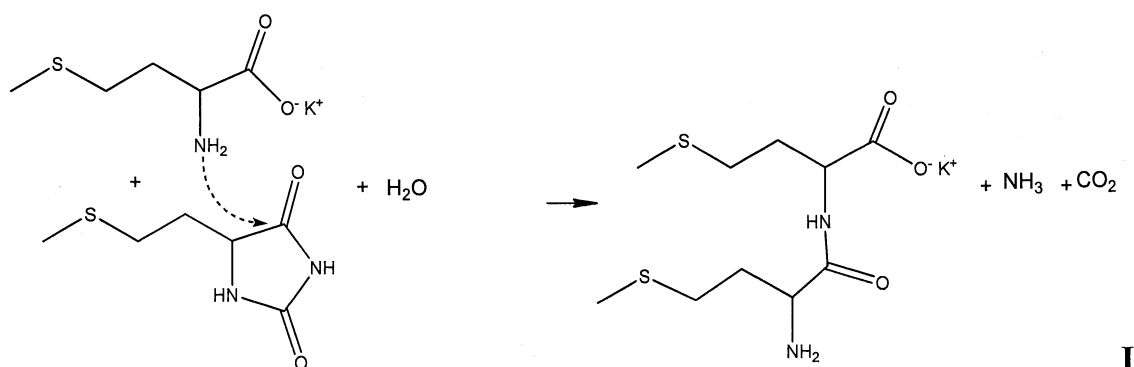
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình tổng hợp công nghiệp metionin raxemic (hỗn hợp gồm 50% L-metionin và 50% D-metionin) bắt đầu từ nguyên liệu hóa dầu thô, cụ thể là propen, lưu huỳnh, metan và amoniac. Theo các phương pháp thông thường, tiền chất 3-methylmercaptopropionaldehyt được điều chế theo cách này qua các tiền chất acrolein, methylmercaptan và hydro xyanua. Sau đó, aldehyt này được chuyển hóa với amoniac, cacbon dioxit và hydro xyanua thành 5-(2-methylmercapto)-hydantoin, phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm của 5-(2-methylmercapto)-hydantoin tạo ra muối kiềm của metionin. Phản ứng trung hoà bằng axit như cacbon dioxit hoặc axit sulfuric tạo ra metionin raxemic, vài trăm nghìn tấn metionin raxemic được sản xuất mỗi năm.

Phương pháp thông thường dựa vào việc sử dụng các muối kali kiềm được tuần hoàn để thủy phân 5-(2-methylmercapto)-hydantoin. Các sản phẩm phụ không mong muốn tạo thành các muối kali trung tính, mà sau đó không còn sử dụng được cho phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm. Các sản phẩm phụ này phải được loại bỏ khỏi dung dịch tuần hoàn chứa kali. Hao hụt kali kèm theo phải được bù đắp bằng cách sử dụng KOH. Một phản ứng phụ khác dẫn đến sự tạo thành axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic và do đó dẫn đến sự giảm hiệu suất. Axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic cũng có mặt dưới dạng muối kali trung tính trong sản phẩm dưới các đáy của cột chưng cất phản ứng và do đó cản trở sự tuần hoàn của kali kiềm. Sản phẩm phụ này do đó không thích hợp để hỗ trợ phản ứng thủy phân 5-(2-methylmercapto)-

hydantoin và phải được loại bỏ khỏi chu trình kali, mà liên quan đến sự hao hụt thêm nguyên liệu.

Đã biết trong giải pháp kỹ thuật trước đây là metionylmetionin (còn được gọi là metionin dipeptit) là sản phẩm phụ trong sản xuất metionin bằng cách thủy phân hydantoin (ví dụ, EP 2 133 329 A2, EP 0839 804 B1) và tạo thành theo cách dưới đây (công thức I).



Phản ứng thủy phân hydantoin hai giai đoạn để làm giảm sự tạo thành metionin dipeptit được mô tả trong EP 2 133 329 A2. Trong đó, giai đoạn thứ nhất xảy ra trong ống dẫn có cửa xả khí và giai đoạn thứ hai trong thiết bị phản ứng có khuấy, với tổng thời gian lưu bằng từ 20 đến 60 phút. Quy trình này tạo ra sự phân bố sản phẩm là 91% mol metionin và 9% mol metionin dipeptit. Tỷ lệ cao của metionin dipeptit rất bất lợi và cần có các bước xử lý tiếp để làm giảm sự hao hụt hiệu suất. Do đó, EP 2 186 797 A1 mô tả quy trình xử lý nhiệt chi phí cao ở nhiệt độ từ 150 đến 200°C của phần cô đặc của các dung dịch cái từ sự kết tinh metionin, để cắt metionin dipeptit bằng cách thủy phân trở lại thành metionin. Đối với quy trình này, sau quá trình kết tinh, mà xảy ra ở nhiệt độ 20°C, dung dịch cái phải được gia nhiệt lại đến nhiệt độ cao cần thiết, điều này là không thuận lợi về mặt năng lượng.

JP 2006-206534 A mô tả sự rút kiệt NH₃ khỏi dung dịch xử lý được tạo ra trong bước xử lý thêm bằng cách thủy phân hydantoin ở áp suất thường và do đó ở nhiệt độ khoảng 100°C bằng cột đĩa. Đây là sự chưng cất bình thường NH₃, không có tác động lên phản ứng thủy phân. Hạn chế của quy trình này là NH₃ được loại bỏ như vậy không còn sử dụng được để tổng hợp hydantoin. Hơn nữa, dung dịch được xử lý như vậy khó pha loãng, khi hơi cất ở áp suất bằng 5 bar (đur) (500kPa) (tương ứng với nhiệt độ 158°C) được sử dụng, điều này là không thuận lợi cho quá trình xử lý tiếp theo.

EP-A-1710232 và EP-A-1256571 mô tả phương pháp sản xuất D,L-metionin từ 5-(2-methylmercapto)-hydantoin, trong đó các giai đoạn xử lý tạo thành 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin và tạo thành metioninat (thủy phân trong môi trường kiềm) có thể được vận hành liên tục và được tích hợp lần lượt trong một quy trình liên tục hoàn toàn. Cột thủy phân Met-hydantoin cần được thiết kế về mặt kỹ thuật như thế nào để giảm thiểu sự tạo thành sản phẩm phụ còn chưa được mô tả trong giải pháp kỹ thuật đã biết. Ngoài ra, chưa có mô tả về chu trình NH_3 giữa quá trình tạo thành hydantoin và quá trình thủy phân hydantoin cần được vận hành như thế nào để không có hao hụt với mức tiêu hao năng lượng tối thiểu. Quá trình thủy phân có thể được thực hiện trong cột được gia nhiệt bằng hơi, trong đó dung dịch 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin tốt hơn, nếu được cấp liên tục vào đỉnh cột với tốc độ sao cho sản phẩm thủy phân, dung dịch kali metioninat, theo đó có thể được rút ra ở đáy cột sau khi thủy phân định lượng. Dung dịch cái có thể được tái sử dụng sau khi tách các chất rắn metionin. Các hợp phần khí (hơi nước, amoniac và cacbon dioxit) có thể được xả ở đỉnh cột và có thể được sử dụng để thu hồi dung dịch nước amoniac/cacbon dioxit để sản xuất 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin. Để tránh các sản phẩm phụ, được mô tả là đặc biệt có lợi nếu thực hiện thủy phân ngay khi bắt đầu với sự có mặt của kiềm và cacbon dioxit, tức là, cụ thể là có hỗn hợp của các hợp chất kiềm, cụ thể là kiềm hydro cacbonat, kiềm cacbonat, kiềm hydroxit. Để đạt được sự chuyển hóa hoàn toàn của MMP nguyên liệu có giá trị ban đầu thành hydantoin, tỷ lệ mol từ 1,005 đến 1,02 mol/mol HCN/MMP được sử dụng trong phương pháp được mô tả. Do sự thủy phân hydro xyanua chưa phản ứng, trong cột có sự tạo ra NH_3 bằng phản ứng dưới đây (công thức II):



Axit formic thu được dưới dạng kali format không dễ bay hơi nằm ở đáy cột phản ứng; do đó nó chiếm chỗ các kiềm cacbonat cần thiết và do đó cản trở chu trình kali kiềm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó vấn đề cần giải quyết bởi sáng chế là đề xuất phương pháp cải tiến, so với giải pháp kỹ thuật trước đây, để sản xuất muối metionin bắt đầu từ các nguyên liệu

thô methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua hoặc bắt đầu từ ít nhất một hợp chất mà có thể được điều chế từ các nguyên liệu thô này, như methylmercaptopropionaldehyt-xyanohydrin.

Vấn đề này được giải quyết bằng hệ thống phản ứng theo sáng chế, việc sử dụng các hệ thống này theo sáng chế và phương pháp theo sáng chế.

Hệ thống phản ứng này có các đặc điểm dưới đây:

1. Hệ thống phản ứng để sản xuất muối metionin, hệ thống này bao gồm cột chưng cất phản ứng có chiều cao gờ chảy tràn bằng 100 mm hoặc lớn hơn.
2. Hệ thống phản ứng theo mục 1, trong đó chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 700 mm,

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

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

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

số đĩa nằm trong khoảng từ 15 đến 25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18 đến 20.

3. Hệ thống phản ứng theo 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. Hệ thống phản ứng theo mục 3, trong đó trong cột chưng cất phản ứng tỷ lệ tổng diện tích của tất cả các lỗ / diện tích mà khí chảy qua nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,08 và

đường kính của từng lỗ trên đĩa sàng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mm.

5. Hệ thống phản ứng theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó các chiều cao gờ chảy tràn bảo đảm thời gian lưu trung bình của hỗn hợp tương ứng nhỏ hơn 0,5 phút trên một đĩa.

6. Hệ thống phản ứng, trong đó hệ thống phản ứng này còn bao gồm ít nhất một

thiết bị hấp thụ phản ứng và tùy ý thiết bị phản ứng thứ hai để tạo thành 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.

7. Hệ thống phản ứng theo mục 5, trong đó thiết bị hấp thụ phản ứng là hệ thống rửa phun.

8. Hệ thống phản ứng theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 7, trong đó ziricon được sử dụng trong cột chưng cất phản ứng và/hoặc trong thiết bị 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.

Phương pháp này có các đặc điểm dưới đây:

1. Phương pháp sản xuất liên tục muối metionin, trong đó các bước dưới đây được thực hiện:

- phản ứng của 3-methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua hoặc của thành phần có thể được sản xuất 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 chưng cất phản ứng, trong đó chỉ dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được cấp lên đĩa trên cùng của cột chưng cất phản ứng và dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp lên đĩa dưới đĩa này, tốt hơn là lên đĩa thứ hai tính từ đỉnh.

2. Phương pháp theo mục 1, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn chứa kiềm cacbonat, tốt hơn là kali cacbonat.

3. Phương pháp theo mục 1 hoặc 2, 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 tổng hợp 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.

4. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3, trong đó nồng độ amoniac ở đáy cột chưng cất nhỏ hơn 120ppm, tốt hơn là nhỏ hơn 100ppm và tốt nhất là nhỏ hơn 80ppm.

5. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 4, trong đó sự chuyển hóa thành 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được thực hiện trong thiết bị hấp thụ phản ứng và sau đó trong thiết bị phản ứng thứ hai, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng thứ hai được thiết kế dưới dạng ống dẫn.
6. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 5, trong đó nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở cửa xả của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 180°C đến 190°C.
7. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 6, trong đó nhiệt độ của pha khí ở đỉnh cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 160°C đến 170°C.
8. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 7 nêu trên, trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 8 bar (đư) đến 10 bar (đư) (800kPa đến 1000kPa).
9. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 8, trong đó hơi nước được sử dụng làm môi trường gia nhiệt và cất trong cột chưng cất phản ứng.
10. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 9, trong đó phương pháp này được thực hiện trong hệ thống phản ứng theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 8.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng hệ thống phản ứng để sản xuất metionin.

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.

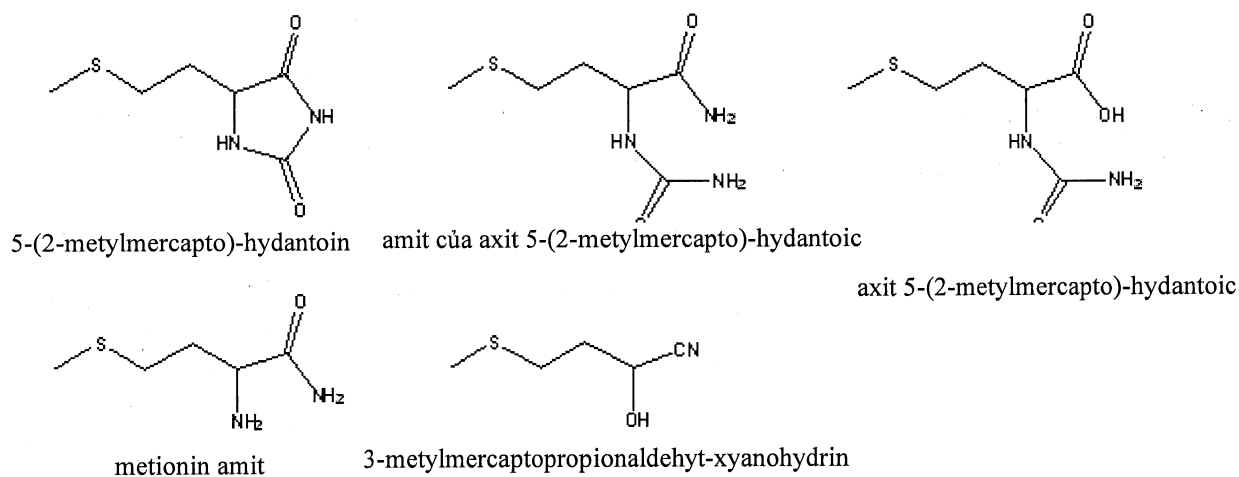
Mô tả chi tiết sáng chế

Việc tham khảo được thực hiện rõ ràng đối với các phương án ưu tiên của sáng chế được trình bày trong các điểm yêu cầu bảo hộ.

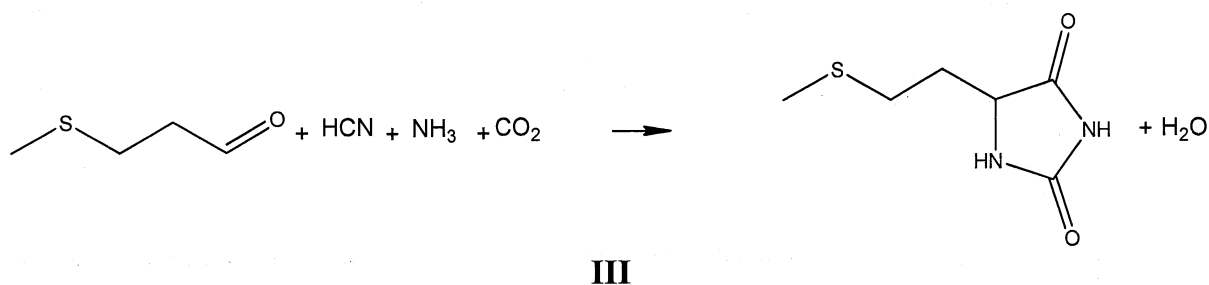
Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục muối metionin, trong đó 3-methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua (HCN) hoặc thành phần có thể được sản xuất từ đó được cho phản ứng, trong đó dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoin thu được và trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoin thu được thành muối metionin được thực hiện trong cột chưng cất phản ứng, trong đó chỉ dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoin được cấp lên đĩa trên cùng của cột chưng cất phản ứng và dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp lên đĩa đặt dưới đĩa này, tốt hơn là lên đĩa thứ hai tính từ đỉnh. Dung dịch kiềm tuần hoàn tốt hơn là chứa kiềm cacbonat, tốt hơn là kali cacbonat.

Phản ứng của các thành phần 3-methylmercaptopropionaldehyt, hydro xyanua và amoniac và cacbon dioxit, hoặc của các thành phần mà từ đó có thể tạo ra các thành phần nêu trên, thành 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoin xảy ra tùy ý khi có mặt nước. Để đạt được sự chuyển hóa của methylmercaptopropionaldehyt hoàn toàn nhất có thể, các chất khởi đầu hydro xyanua và methylmercaptopropionaldehyt tốt hơn là được sử dụng với tỷ lệ mol là từ 1,005 đến 1,02 mol/mol HCN/MMP.

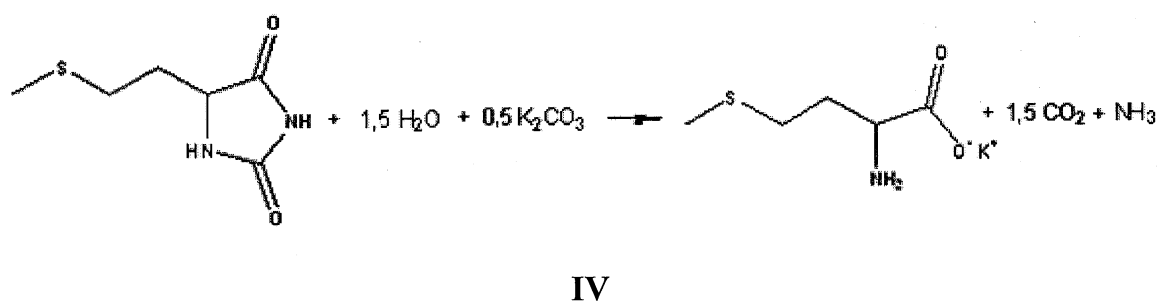
Các chất khởi đầu được ưu tiên để sản xuất 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoin (còn được gọi là dẫn xuất hydantoin hoặc hydantoin một cách ngắn gọn) là 3-methylmercaptopropionaldehyt, hydro xyanua, amoniac và cacbon dioxit. Các sản phẩm phụ của phản ứng này là các thành phần amit của axit 5-(2-methylmercaptoetyl)-hydantoic, axit 5-(methylmercaptoetyl)-hydantoic, metionin amit và lượng rất nhỏ, cùng với các thành phần khác, 3-methylmercaptopropionaldehyt xyanohydrin. Các thành phần này có thể được chuyển hóa thành metionin trong phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm, giống như sản phẩm chính. 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 thành trong phản ứng hydantoin có thể được xác định bằng HPLC.



Để chuyển hóa hoàn toàn MMP thành dẫn xuất hydantoin, tốt hơn nếu MMP và NH_3 được sử dụng trong thiết bị hấp thụ phản ứng với tỷ lệ mol bằng khoảng từ 1 đến 3, trong đó phương trình tổng hợp hydantoin cơ bản có dạng dưới đây (công thức III):

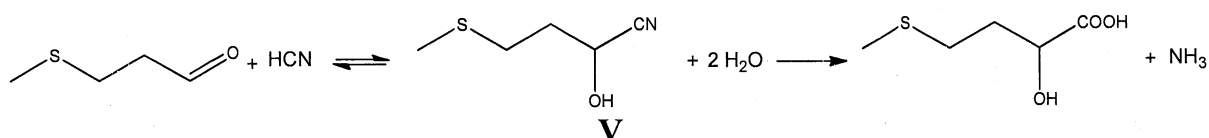


Như có thể thấy từ công thức IV, CO_2 là tác nhân tham gia phản ứng thường có mặt với lượng dư, bởi vì khi tạo thành muối kali metionin, 0,5 mol CO_2 được giải phóng thêm từ kali cacbonat.



Cũng có lợi, cho phản ứng chọn lọc của MMP với NH_3 , HCN và CO_2 trong pha nước thành hydantoin, nếu các tác nhân tham gia phản ứng được trộn kỹ ở thời điểm khi chúng tiếp xúc với nhau. Do đó, tốt hơn là sử dụng hệ thống rửa phun làm thiết bị hấp thụ phản ứng. Sau đó lượng dung dịch xử lý tuần hoàn tốt hơn là từ 18 đến 22 lần, đặc biệt tốt hơn là 20 lần tổng các lượng MMP và HCN được sử dụng. Thiết bị rửa phun bảo đảm sự chuyển khối rất tốt từ pha khí thành pha lỏng.

Để đạt được sự chuyển hóa hoàn toàn MMP thành hydantoin trong thời gian phản ứng có thể chấp nhận được để sử dụng trong công nghiệp, hỗn hợp phản ứng hydantoin ra khỏi thiết bị rửa phun, và được dẫn qua thiết bị phản ứng thứ hai được thiết kế dưới dạng ống dẫn, trong đó thời gian lưu trong ống dẫn là khoảng 10 phút. Để đạt được hiệu suất hydantoin tối đa, đặc biệt quan trọng để tránh sự tạo thành sản phẩm phụ axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic (= chất tương tự metionin-hydroxy, MHA), điều này xảy ra nếu thời gian lưu không đủ (công thức V):



Trong giai đoạn sau phản ứng trong ống phản ứng, hao hụt do sự tạo thành axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic có thể được giảm đến nhỏ hơn 1% mol so với MMP được sử dụng (phát hiện bằng HPLC).

Theo cách khác, khi sản xuất hydantoin cũng có thể sử dụng MMP-xyanohydrin được tổng hợp từ trước.

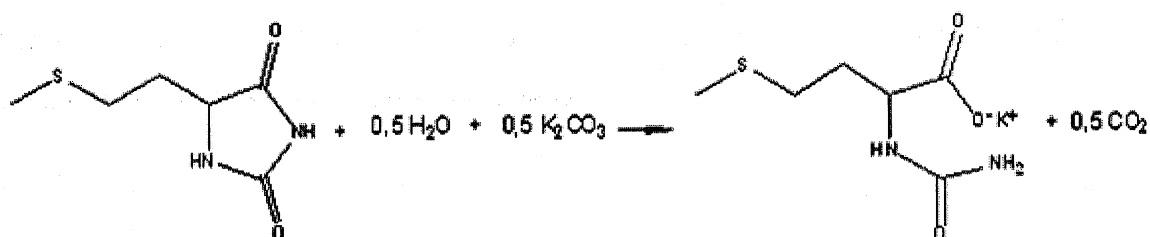
Trong bước tiếp theo, dẫn xuất hydantoin được chuyển hóa trong phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm thành metionin. Metionin là metionin raxemic, còn được ký hiệu là D,L-metionin. Bước này của phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được thực hiện trong cột đĩa sàng được vận hành như cột chưng cất phản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

Cột chưng cất phản ứng được vận hành trong phương pháp theo sáng chế, và tốt hơn là được lắp với các đĩa sàng, tạo ra – cùng với tác dụng chưng cất rất hiệu quả amoniac - chủ yếu là phản ứng rất thuận lợi cho sự thủy phân trong môi trường kiềm của hydantoin với sự tạo thành muối kali của metionin. Điều này xảy ra theo công thức IV được thể hiện ở trên.

Ngoài ra, sáng chế mang lại lợi ích là lượng NH_3 cần để vận hành hệ thống kết hợp cột chưng cất phản ứng - thiết bị hấp thụ phản ứng không phải được điều chế và được cấp riêng, mà tuần hoàn trong hệ thống này. Nồng độ amoniac trong sản phẩm dưới các đáy tốt hơn là nhỏ hơn 120ppm, tốt hơn nữa 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.

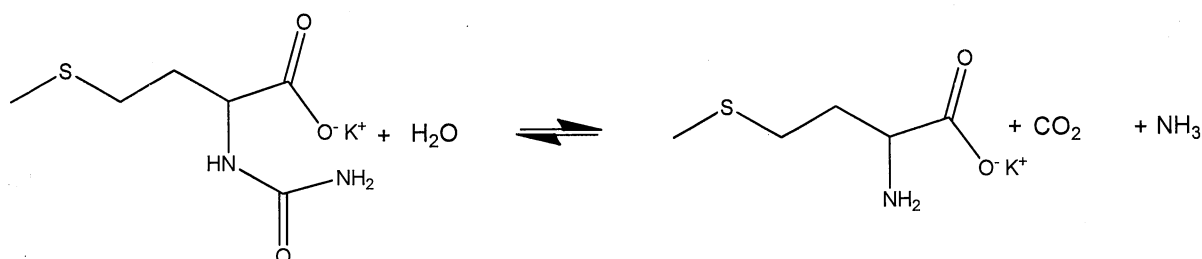
Đã phát hiện ra là khi phản ứng thủy phân hydantoin được thực hiện trong cột chưng cất phản ứng được thiết kế dưới dạng cột đĩa sàng, một số hiệu quả có lợi có thể đạt được.

Nghiên cứu chuyên sâu của chính 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 vững, cụ thể là, muối kali của axit hydantoic, theo phương trình dưới đây (công thức VI).



VI

Quá trình phân hủy kiểu thủy phân tiếp của axit hydantoic xảy ra theo phương trình dưới đây (công thức VII):



VII

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 hoàn toàn nhất có thể, với thời gian phản ứng ngắn như được mong muốn trong công nghiệp, là lợi thế đáng kể nếu amoniac và CO₂ được loại bỏ hiệu quả từ pha lỏng trong quá trình phản ứng. Cột đĩa sàng được sử dụng cho bước này trong một phương án. Để kiểm soát mức giữ NH₃ ổn định trong hệ thống cột chưng cất phản ứng - thiết bị hấp thụ phản ứng theo sáng chế, theo một phương án nữa, dòng riêng phần nhỏ được lấy có tính toán từ sản phẩm khí ở đỉnh và được loại bỏ. Theo cách này, NH₃ dư tạo thành có thể được loại bỏ khỏi hệ thống theo cách thân thiện với môi trường và tránh được hao hụt nguyên liệu thô có giá trị.

Theo sáng chế, tốt hơn là nước, amoniac (NH_3) và CO_2 được chưng cất ra ở đỉnh và sau đó toàn bộ NH_3 hoặc một phần của nó được ngưng tụ và được sử dụng trong quy trình tổng hợp hydantoin, tốt hơn là được thiết kế dưới dạng thiết bị hấp thụ phản ứng, đặc biệt tốt hơn là dưới dạng thiết bị hấp thụ phản ứng được vận hành mà không có hao hụt NH_3 trong khí thải. Dòng từ đáy của hệ thống chưng cất phản ứng chứa muối kiềm, tốt hơn là muối kali của metionin được xử lý tiếp thành metionin như đã biết trong giải pháp kỹ thuật trước đây.

Môi trường gia nhiệt và cất được sử dụng tốt hơn là hơi nước được cấp vào dưới áp suất bên dưới đĩa sàng thấp nhất. Lượng, vận tốc và nhiệt độ của dòng hơi tốt hơn là được kiểm soát theo cách sao cho nhiệt độ từ 180°C đến 190°C đạt được ở cửa xả của cột chưng cất phản ứng, trong khi pha khí ra ở đỉnh cột ở nhiệt độ bằng từ 160°C đến 170°C . Khoảng nhiệt độ này tương ứng với khoảng áp suất bằng từ 8 bar đến 10 bar (lấy dư) (800kPa đến 1000kPa). Ngoài ra, lượng hơi nước phụ thuộc vào thông lượng mong muốn.

Sáng chế còn đề cập đến hệ thống phản ứng để sản xuất muối metionin, hệ thống này bao gồm cột chưng cất phản ứng có chiều cao gờ chảy tràn bằng 100 mm hoặc lớn hơn (còn được gọi là cột chưng cất phản ứng hoặc chưng cất phản ứng).

Một phương án ưu tiên có các đặc điểm thiết kế dưới đây (xem Fig. 1):

Chiều cao gờ chảy tràn 8: từ 100 mm đến 1000 mm, tốt hơn là từ 150 mm đến 700 mm

Khoảng cách đĩa 9: từ 500 mm đến 1000 mm

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

Tỷ lệ: diện tích tiết diện / diện tích mà khí chảy qua: từ 1,5 đến 2

Số đĩa: từ 15 đến 25, cụ thể là từ 18 đến 20.

Diện tích tiết diện có thể được tính từ đường kính cột 4. Diện tích mà 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 và Fig.2), các đặc điểm dưới đây được ưu tiên:

Tỷ lệ: tổng diện tích của tất cả các lỗ / diện tích mà khí chảy qua: từ 0,04 đến 0,08

Đường kính của từng lỗ trên đĩa sàng từ 5 mm đến 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.

Khoảng cách đĩa tốt hơn là có thể được điều chỉnh cho các pha phản ứng khác nhau trong cột. Theo một phương án, ở nửa trên của cột khoảng cách đĩa và các chiều cao gờ chảy tràn tốt hơn là được duy trì nhỏ, để đẩy nhanh quá trình cất 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 thành sự chuyển hóa trong thời gian lưu dài hơn.

Theo một 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 là 150 mm, với khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 800 đến 1000 mm, tốt hơn là 1000 mm, và chiều cao gờ chảy tràn đối với các đĩa giữa nằm trong khoảng từ 400 đến 600 mm, tốt hơn là 500 mm, với khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 700 đến 900 mm, tốt hơn là 800 mm, và chiều cao gờ chảy tràn đối với các đĩa đáy nằm trong khoảng từ 600 đến 800 mm, tốt hơn là 700 mm, với khoảng cách đĩa nằm trong khoảng từ 800 đến 1000 mm, tốt hơn là 1000 mm. Khoảng cách đĩa trong mỗi trường hợp được đo từ một đĩa đến đĩa trên nó. Trong trường hợp các cột có từ 15 đến 17 đĩa, tốt hơn là các đĩa từ 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 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 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.

Sự kết hợp ưu tiên của cột chưng cất phản ứng và thiết bị 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.

Cột chưng cất phản ứng có thể có các điểm lấy mẫu trên một hoặc nhiều hoặc tất cả các đĩa. Tốt hơn là, cột 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 được lấy tốt hơn là được để nguội và được phân tích về hydantoin, axit hydantoic, metionin, metionyl-metionin bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (high-performance liquid chromatography: HPLC). Hàm lượng NH_3 có thể được xác định bằng phép đo điện thế bằng điện cực chọn lọc ion.

Đã được phát hiện cụ thể là, có thể vận hành phương án ưu tiên của cột chưng cất phản ứng được lắp các đĩa sàng (xem Fig.1) với lượng hơi nước nhỏ hơn 0,25 tấn hơi trên một tấn dung dịch xử lý, được nạp vào đỉnh cột. Điều này là hoàn toàn bất ngờ, bởi vì ở áp suất cao trong cột chưng cất phản ứng được mô tả ở trên và lượng tuần hoàn NH_3 lớn nêu trên từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng bằng khoảng 0,4 tấn NH_3 trên một tấn MMP được sử dụng, dự kiến là hao hụt NH_3 qua đáy cột sẽ lớn hơn nhiều. Giới hạn dưới được áp dụng cho lượng hơi nước 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 thiết bị 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, có thể tránh được sự hư hỏng do ăn mòn đối với các bộ phận tiếp xúc với sản phẩm một cách đáng kể. Sự kết hợp xử lý của cột chưng cất phản ứng và thiết bị hấp thụ phản ứng theo sáng chế đã thể hiện là đặc biệt có lợi, trái với quan niệm là ziricon là vật liệu giá thành cao, vì sự kết hợp chặt chẽ hai bước xử lý 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. Ngoài ra, sự kết hợp chặt chẽ các bước xử lý này có 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 cả các đĩa có khe, 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 (lấy dư) đến 10 bar (lấy dư) (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 trong trường hợp sau, trong khi chiều cao gờ chảy tràn lên đến 1000 mm được sử dụng trong trường hợp theo sáng chế. 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 100ppm.

Dung dịch cái từ sự kết tủa 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 . Sau đó, tốt hơn là dung dịch này được cô đặc, để loại bỏ CO_2 và nước, quá trình này tạo ra 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 chưng 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 pháp của sáng chế, để thủy phân trong môi trường kiềm, các dung dịch phản ứng được đưa vào cột chưng 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 kiềm tuần hoàn được cấp trên đĩa nằm dưới nó, tốt hơn là trên đĩa thứ hai từ đỉnh (xem Fig.2). 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 II 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 kiềm tuần hoàn ở đỉnh cột chưng cất phản ứng do đó tránh được chi phí về nguyên liệu thô và loại bỏ chất thải.

Theo một phương án ưu tiên, bằng cách sử dụng cột chưng cất phản ứng với các đĩa sàng, sự tạo thành các sản phẩm phụ như metionin dipeptit được ngăn chặn một cách thuận lợi. 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 để 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 còn bao gồm cả 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.

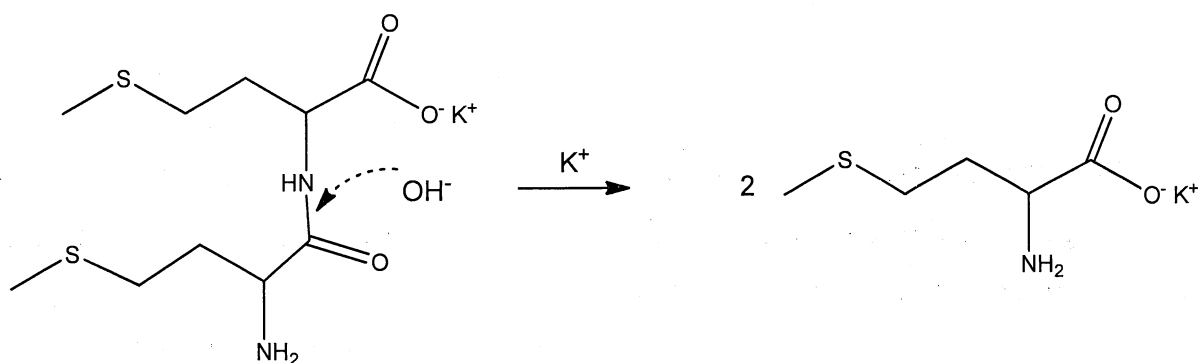
Phương pháp ưu tiên theo sáng chế để thủy phân hydantoin trong môi trường kiềm trong cột đĩa sàng làm giảm thiểu sự tạo thành sản phẩm phụ Met-dipeptit bằng

cách tận dụng hai tác dụng 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 cắt cường độ mạnh làm tăng độ bazơ trong dung dịch phản ứng, như được thể hiện bởi phương trình phản ứng dưới đây.



VIII

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



IX

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 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 hợp 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 theo các phản ứng phụ (công thức II và công thức V), quan trọng là 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 với axit là

dung dịch chuẩn, trong đó điểm kết thúc chuẩn độ được phát hiện nằm giữa độ pH 4 và 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 IV, trong phản ứng thủy phân hydantoin khi có mặt kali cacbonat, theo hệ số tỷ lệ lượng 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 III. 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, khi 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, do đó sự cản trở tạo thành axit 4-methylmercapto-2-hydroxybutanoic ở đó được ngăn ngừa (xem công thức V). 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 kiểm trong cột chưng cất phản ứng (công thức II).

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 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, cụ thể là sự cân bằng amoniac được điều chỉnh trong hệ thống kết hợp theo sáng chế, bởi vì nhờ việc sử dụng lượng dư HCN khi tổng hợp hydantoin và thủy phân nó thành NH_3 và axit formic, các lượng bổ sung NH_3 được tạo ra có thể được rút 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 (300kPa) (lấy dư) (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, do đó 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 3m^3 , và thiết bị phản ứng thứ hai có mức chứa bằng 1m^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 CO_2 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 của 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. $14,14\text{ tấn/giờ}$ 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.

Áp suất ở đỉnh cột đĩa sàng bằng 8,2 bar (820kPa) (lấy dư) 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 (45kPa).

Nhiệt độ ở đáy cột bằng 189°C .

Ở cửa xả của cột có dòng S-9 bằng 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 NH_3 được xác định bằng phép đo hiệu điện thế bằng điện cực chọn lọc ion. 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
Đĩa sàng số	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
2	31	14,2	131	18	30
4	69	8,4	91	23	32
6	101	5	56	26	34
8	122	2,4	34	19	35
10	141	1,5	15,1	10	35,5
12	158	0,7	6,4	5	36
14	164	0,6	3,2	2,4	35
16	166	0,2	1,2	0,6	33
18	167	0,1	0	0	32

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. Hệ thống phản ứng để sản xuất muối metionin, hệ thống này bao gồm cột chưng cất phản ứng có chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 mm trong đó:

muối metionin được tạo ra bằng cách thủy phân 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin trong môi trường kiềm trong cột chưng cất phản ứng, và

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

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

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

số đĩa nằm trong khoảng từ 15 đến 25 và trong đó hệ thống phản ứng còn bao gồm ít nhất một thiết bị hấp thụ phản ứng.

2. Hệ thống phản ứng theo điểm 1, trong đó chiều cao gờ chảy tràn nằm trong khoảng từ 150 đến 700 mm.

3. Hệ thống phản ứng theo điểm 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. Hệ thống phản ứng theo điểm 3, trong đó trong cột chưng cất phản ứng có:

tỷ lệ tổng diện tích của tất cả các lỗ / diện tích mà khí chảy qua nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,08 và

đường kính của từng lỗ trên đĩa sàng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mm.

5. Hệ thống phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó các chiều cao gờ chảy tràn bảo đảm thời gian lưu trung bình của hỗn hợp tương ứng nhỏ hơn 0,5 phút trên một đĩa.

6. Hệ thống phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hệ thống phản ứng còn bao gồm thiết bị phản ứng thứ hai để sản xuất 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.

7. Hệ thống phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thiết bị hấp thụ phản ứng là hệ thống rửa phun.
8. Hệ thống phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó zircon được sử dụng trong cột chưng cất phản ứng và/hoặc trong thiết bị 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.
9. Phương pháp sản xuất liên tục muối metionin, trong đó các bước dưới đây được thực hiện trong hệ thống phản ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8:
- phản ứng của 3-methylmercaptopropionaldehyt và hydro xyanua hoặc của thành phần có thể được sản xuất từ đó, thu được dung dịch chứa 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin;
 - thủy phân 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin thu được trong môi trường kiềm thành muối metionin, trong đó chỉ 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 đặt dưới nó.
10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn được cấp vào đĩa thứ hai từ đỉnh của cột chưng cất phản ứng.
11. Phương pháp theo điểm 9 hoặc điểm 10, trong đó dung dịch kiềm tuần hoàn chứa kiềm cacbonat.
12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 11, trong đó nước, amoniac và CO₂ được loại khỏi đỉnh cột chưng cất phản ứng và NH₃ đã loại bỏ được ngưng tụ hoàn toàn hoặc một phần và được sử dụng để tổng hợp 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin.
13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó nồng độ amoniac ở đáy cột tinh chế nhỏ hơn 120ppm.
14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó phản ứng tạo thành 5-(2-methylmercaptoethyl)-hydantoin được thực hiện trong thiết bị hấp thụ phản ứng và sau đó trong thiết bị phản ứng thứ hai.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó thiết bị phản ứng thứ hai được thiết kế dưới dạng ống dẫn.
16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 15, trong đó nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở cửa xả của cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 180°C đến 190°C.
17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 16, trong đó nhiệt độ của pha khí ở đỉnh cột chưng cất phản ứng nằm trong khoảng từ 160°C đến 170°C.
18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 17,
trong đó phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 8 bar (lấy dư) đến 10 bar (lấy dư) (800kPa đến 1000kPa).
19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 18, trong đó hơi được sử dụng làm môi trường gia nhiệt và cất trong cột chưng cất phản ứng.

27711

Fig. 1

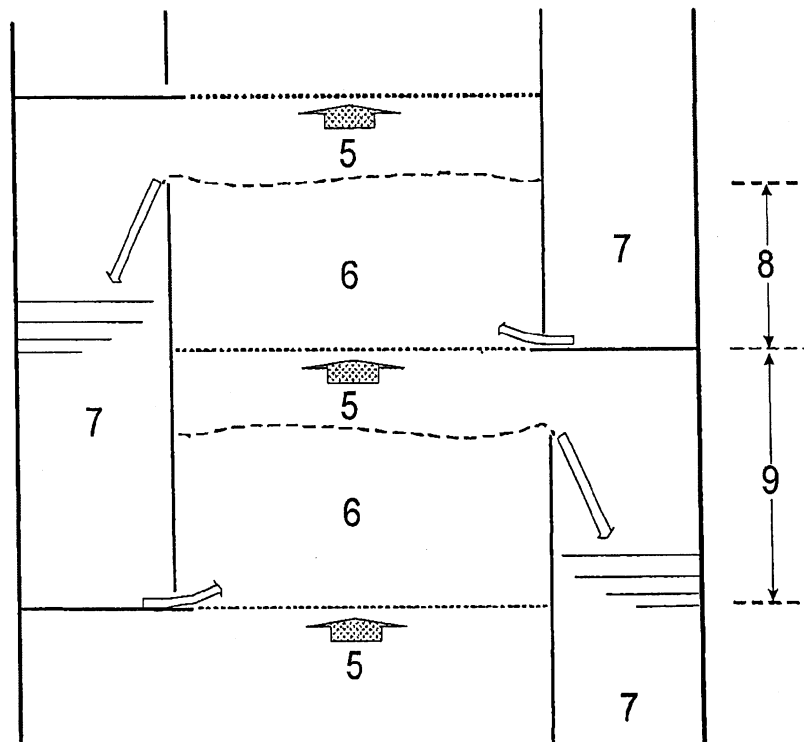
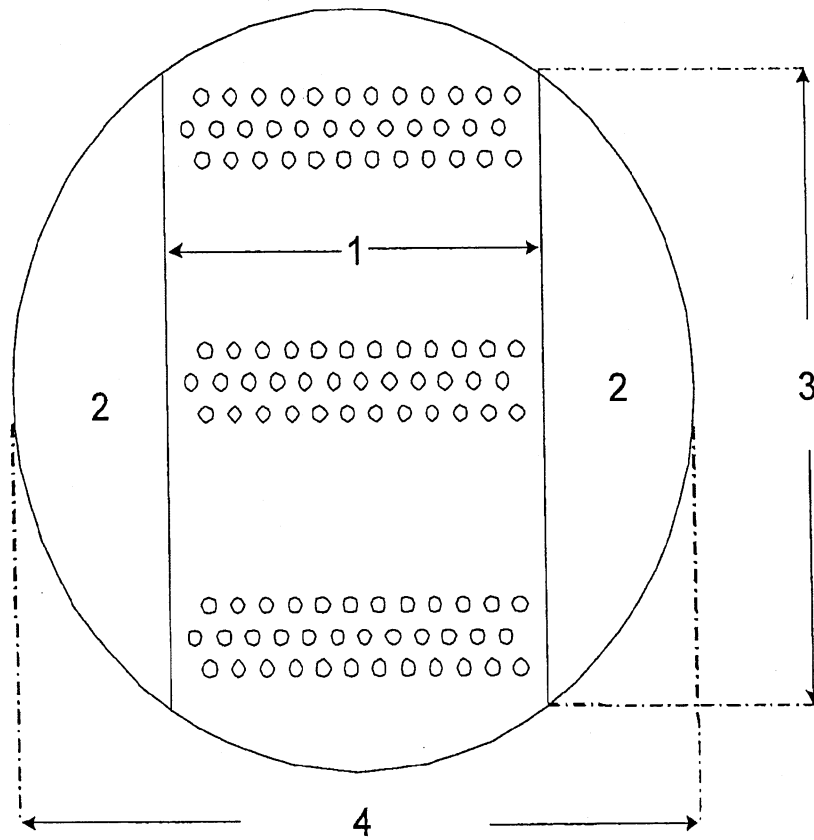


Fig. 2

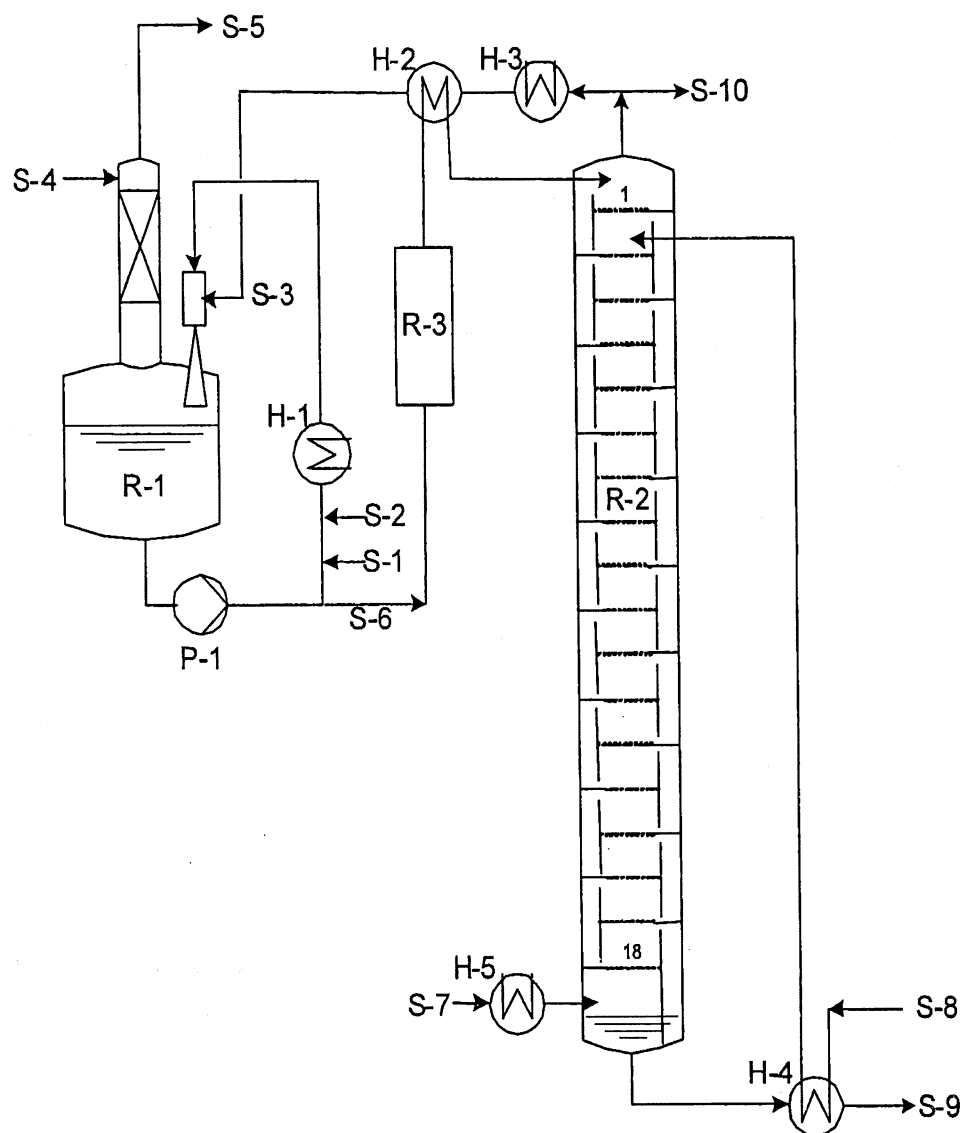


Fig. 3

