



Patent dodatkowy
do patentu

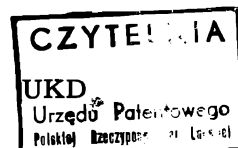
Zgłoszono: 01.VII.1965 (P 109 821)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.III.1968

Kl. 12 q, 6/01

MKP C 07 c 153/01



Właściciel patentu: Stamicarbon N. V., Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania metioniny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania metioniny na drodze jednostopniowej reakcji aldehydu β -metylmerkaptopropionowego z cyjanowodorem lub cyjankiem i z amoniakiem względnie z odpowiednią solą amonową, prowadzącej do γ -metylmerkaptto- α -aminobutyronitrylu, który następnie poddaje się hydrolizie.

Znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 867986 sposób wytwarzania metioniny polega na przeprowadzaniu aldehydu β -metylmerkaptopropionowego w aminonitryl za pomocą cyjanku metalu alkalicznego i chlorku amonowego w środowisku bezwodnego, ciekłego amoniaku w temperaturze 10—50°C. Sposób ten wymaga stosowania podwyższonego ciśnienia oraz odzyskiwania dużych ilości amoniaku.

Według brytyjskiego opisu patentowego nr 892755 aldehyd β -metylmerkaptopropionowy przeprowadza się w aminonitryl za pomocą cyjanowodoru i nadmiaru amoniaku w roztworze alkoholowym, w którym rozpuszczono nie więcej niż 5% wagowych reagującego aldehydu. Sposób ten wymaga odzyskiwania znacznych ilości alkoholu, a ponadto ciśnienie w czasie reakcji może wzrosnąć do 40 atm.

Sposób według wynalazku eliminuje wyżej wymienione niedogodności. W tym celu aldehyd β -metylmerkaptopropionowy przeprowadza się w γ -metylmerkaptto- α -aminobutyronitryl stosując środowisko wodne nasycone amoniakiem w ciągu całego czasu trwania reakcji w temperaturze 0°—75°C, ko-

2

rzystnie 45—55°C, pod normalnym ciśnieniem i stosując wysokie stężenia aldehydu 20—150% wagowych w stosunku do ilości wody, po zakończeniu zaś powyższej reakcji hydrolizuje się otrzymany aminonitryl do metioniny za pomocą wody w obecności kwasu mineralnego.

Sposobem według wynalazku reakcję można prowadzić w sposób ciągły lub periodyczny.

W celu uzyskania aminonitrylu stosuje się korzystnie cyjanowodor gazowy, ciekły lub w postaci wodnego roztworu kwasu cyjanowodorowego, jednakże można również stosować cyjanek amonu lub inny cyjanek zmieszany z odpowiednią solą amonową na przykład z chlorkiem amonowym.

Środowisko reakcyjne nasycą się amoniakiem wprowadzając gazowy amoniak w ciągu całego czasu trwania reakcji.

Korzystne jest rozwarstwienie cieczy poreakcyjnej przed hydrolizą przez ochłodzenie na przykład do temperatury 20°C na warstwę o dużej zawartości aminonitrylu i warstwę o dużej zawartości wody, po czym warstwę aminonitrylową hydrolizuje się, a warstwę wodną nasyconą amoniakiem zwraca do procesu, przez co uzyskuje się niższe zużycie amoniaku w procesie oraz mniejszą ilość produktu ubocznego, jakim są sole amonowe.

Hydrolizę prowadzi się zazwyczaj w kwaśnym środowisku, za pomocą kwasu solnego lub korzystnie kwasu siarkowego, którego zastosowanie prowadzi do uzyskania wyższej wydajności.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej, nie ograniczając jego zakresu, poniższe przykłady.

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego, zaopatrzono w mieszkadło wprowadza się 125 ml wody nasyconej amoniakiem i 15 g cyjanowodoru. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 45°C przepuszczając gazowy amoniak, następnie w tej samej temperaturze dodaje się 52 g aldehydu β -metylmerkaptopropionowego i uzyskaną mieszaninę utrzymuje w temperaturze około 45°C w ciągu 1 godziny, utrzymując ją w stanie nasycenia amoniakiem za pomocą wprowadzania gazowego amoniaku. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną dodaje się powoli równocześnie z 215 g kwasu siarkowego 98% do 80 g kwasu siarkowego 60%, przy czym utrzymuje się stale temperaturę poniżej 30°C. Następnie mieszaninę ogrzewa się w ciągu dwóch godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym chłodzi i przez dodatek amoniaku obniża wartość pH do około 5,5. Po ochłodzeniu wykrystalizowaną przy tym metioninę i siarczan amonowy odsącza się i przemywa ługiem macierzystym pochodzącym z poprzedniej krystalizacji metioniny. Przemyte kryształy metioniny odbarwia się, rozpuszczając w dalszej ilości wspomnianego ługu macierzystego i ogrzewając do wrzenia z węglem aktywnym. Węgiel odsącza się na gorąco, a przesącz chłodzi. Wykrystalizowuje przy tym metionina i uzyskuje się ług macierzysty, który stosuje się do przemywania i odbarwiania surowej metioniny za pomocą węgla aktywnego w następnym cyklu produkcyjnym. Otrzymuje się 65,5 g metioniny o czystości 99,3%, co w odniesieniu do aldehydu β -metylmerkaptopropionowego odpowiada wydajności 87%. Ponadto na 1 g metioniny otrzymuje się 5,37 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Przykład II. Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w mieszkadło wprowadza się 250 ml wody nasyconej amoniakiem i 30 g cyjanowodoru. Mieszaninę ogrzewa się do około 50°C wprowadzając gazowy amoniak, następnie w tej samej temperaturze dodaje się 104 g aldehydu β -metylmerkaptopropionowego i otrzymaną mieszaninę utrzymuje w temperaturze 50°C w ciągu 1 godziny, w stanie nasycenia amoniakiem za pomocą wprowadzania gazowego amoniaku.

Następnie rozwarstwa się mieszaninę reakcyjną przez ochłodzenie jej do 25°C.

Górną warstwę o dużej zawartości wody, zawierającą 56 g utworzonego aminonitrylu oddziela się od dolnej warstwy, zawierającej 74 g aminonitrylu i stosuje jako środowisko reakcyjne w następnej reakcji aldehydu β -metylmerkaptopropionowego.

Warstwę dolną równocześnie z 60 g kwasu siarkowego 98% wprowadza się następnie powoli do 240 g kwasu siarkowego 50%, przy czym utrzymuje się temperaturę poniżej 30°C. Następnie mieszaninę ogrzewa się w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną, a potem traktuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się 74,5 g metioniny o czystości 99,1%, w odniesieniu do aldehydu β -metylmerkaptopropionowego, przeprowadzonego ilościowo w aminonitryl, znajdujący się w dolnej warstwie. Odpowiada to wydajności 87%. Otrzymuje się przy tym tylko 3,27 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na 1 g metioniny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metioniny na drodze jedno-stopniowej reakcji aldehydu β -metylmerkaptopropionowego z cyjanowodorem lub z cyjankiem i z amoniakiem, względnie z solą amonową i następnej hydrolizy otrzymanego γ -metylmerkapt- α -aminobutyronitrylu, **znamienny tym**, że aldehyd β -metylmerkaptopropionowy przeprowadza się w γ -metylmerkaptobutyronitryl w środowisku wodnym, nasyconym przez cały czas trwania reakcji amoniakiem w temperaturze 0°—75°C, korzystnie 45—55°C, stosując stężenie aldehydu 20—150% wagowych w stosunku do ilości użytej wody, a otrzymany γ -metylmerkaptobutyronitryl hydrolizuje się za pomocą wody w obecności kwasu mineralnego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciecz poreakcyjną z reakcji przeprowadzania aldehydu β -metylmerkaptopropionowego w γ -metylmerkapt- α -aminobutyronitryl rozwarstwa się przez ochłodzenie, fazę zawierającą przeważającą ilość aminonitrylu poddaje się obróbce hydrolitycznej, a pozostałą fazę z mniejszą zawartością aminonitrylu zwraca się do procesu.