economie

BREVET D'INVENTION

ROYAUME DE BELGIQUE

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1020423A5

NUMERO DE DEPOT : 2011/0402

Classif. Internat. : C07C C07D

Date de délivrance le : 01 Octobre 2013

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 29 Juin 2011 à 15H15 à l 'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

Article unique.-Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1 Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, TOKYO 104-8260(JAPON)

représenté(e)(s) par : LUYS Marie-José, GEVERS, Holidaystraat 5 - B 1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE METHIONINE.

INVENTEUR(S) : Yoshikawa Motonobu, 426-6 Kitagawa, Saijo-shi, Ehime (JP); Nakasuji Takehiro, 20-1-340 Hoshigoe-cho, Niihama-shi, Ehime (JP)

PRIORITE(S) 29.06.10 JPJPA10-148375

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 01 Octobre 2013
PAR DELEGATION SPECIALE :

DRISQUE S.
Conseiller

S. DRISQUE
Conseiller

.be

S14-0005

PROCEDE DE PRODUCTION DE METHIONINE

Arrière-plan de l'invention

1. Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production de méthionine utilisant du dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré d'un gaz brûlé de combustion obtenu par une combustion à l'oxygène pur.

2. Description de l'art antérieur

On connait un procédé de production de méthionine par réaction de 3-méthylthiopropanal comme matière première avec de l'acide cyanhydrique en présence d'une base, par réaction subséquente du produit résultant avec du carbonate d'ammonium et par hydrolyse subséquente du produit de réaction. Du dioxyde de carbone est introduit dans ce procédé dans le liquide réactionnel après l'hydrolyse, sur quoi a lieu une cristallisation et on peut obtenir de la méthionine séparée sous forme de cristal.

Le dioxyde de carbone qui doit être introduit dans le liquide réactionnel après l'hydrolyse comprend du dioxyde de carbone qui est produit dans un procédé de production d'hydrogène par une réaction de reformage à la vapeur, et du dioxyde de carbone qui est obtenu par rinçage et purification d'un gaz brûlé produit par une chaudière ou semblable. On utilise également de l'hydrogène comme matière première pour la production de méthionine, et donc on utilise en général la réaction de reformage à la vapeur puisqu'un gaz reformé contenant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone est par là produit.

Le rapport quantitatif molaire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone pour la production de méthionine est hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1. Le rapport quantitatif molaire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone produit par la réaction de reformage à la vapeur est d'autre part approximativement hydrogène/dioxyde de carbone = 3/1. En supposant que l'hydrogène et le dioxyde de carbone contenus dans le gaz reformé obtenu par la réaction de reformage à la vapeur sont utilisés

comme matières premières pour la production de méthionine, de l'hydrogène subsiste, et des installations pour traiter l'hydrogène en excès sont par conséquent nécessaires.

La demande de brevet japonais publiée avant examen JP-A 2003/81605 décrit un procédé de production d'hydrogène, dans lequel l'hydrogène est séparé et purifié à partir d'un gaz reformé obtenu en soumettant du gaz naturel liquéfié à une réaction de reformage à la vapeur, et des effluents gazeux contenant des substances combustibles séparés dans le procédé de purification de l'hydrogène sont utilisés pour une combustion de chauffage dans la réaction de reformage à la vapeur. Dans le procédé de production d'hydrogène décrit dans JP-A-2003/81605, on introduit de l'oxygène pur ou de l'oxygène de concentration élevée, lequel est séparé par voie cryogénique en utilisant la chaleur de liquéfaction du gaz naturel liquéfié, comme agent oxydant pour la combustion des effluents gazeux lors du chauffage pour la combustion dans la réaction de reformage à la vapeur, et du dioxyde de carbone est séparé et récupéré à une concentration élevée à partir des gaz brûlés de combustion produits lors de la combustion. On obtient dans le procédé de production d'hydrogène, du dioxyde de carbone dans le gaz reformé obtenu par la réaction de reformage à la vapeur et du dioxyde de carbone de concentration élevée, séparé et récupéré à partir des gaz brûlés de combustion.

JP-A-2003-81605 ne considère cependant pas l'utilisation d'hydrogène et de dioxyde de carbone formés et récupérés dans la production d'hydrogène, comme matières premières pour la production de méthionine. De l'hydrogène subsiste par conséquent pour la production de méthionine dans laquelle de l'hydrogène et du dioxyde de carbone sont utilisés à un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1, et des installations pour traiter l'hydrogène en excès sont encore nécessaires.

Résumé de l'invention

Un objet de l'invention est par conséquent de fournir un procédé de production de méthionine utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone qui est formé et récupéré dans la production d'hydrogène, le procédé permettant d'abaisser la quantité d'hydrogène en excès.

L'invention fournit un procédé de production de méthionine comprenant :

une étape de formation d'hydantoïne comprenant l'obtention de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne en utilisant du sulfure d'hydrogène obtenu par réaction d'hydrogène et de soufre ;

une étape d'hydrolyse comprenant l'hydrolyse de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne ;

une étape de cristallisation comprenant la cristallisation avec du dioxyde de carbone introduit dans une solution réactionnelle après l'hydrolyse, pour obtenir de la méthionine ; et

une étape d'alimentation en matières premières comprenant l'introduction de l'hydrogène et du dioxyde de carbone qui sont formés et récupérés à partir d'un appareil de production d'hydrogène, dans lequel un gaz reformé est obtenu en soumettant un hydrocarbure chauffé avec un four de chauffage d'hydrocarbure et de la vapeur à une réaction de reformage à la vapeur sous chauffage par combustion dans un four de chauffage de la réaction de reformage, comme hydrogène destiné à être utilisé dans l'étape de formation d'hydantoïne et comme dioxyde de carbone destiné à être utilisé dans l'étape de cristallisation,

dans l'étape d'alimentation en matières premières,

l'hydrogène qui est séparé et récupéré du gaz reformé obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène est introduit pour une utilisation dans l'étape de formation d'hydantoïne,

le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir du gaz reformé obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène est introduit pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone principal, et

le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir d'un gaz brûlé de combustion produit dans la combustion dans le four de chauffage d'hydrocarbure destiné à chauffer l'hydrocarbure, et le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir d'un gaz brûlé de combustion produit par la combustion dans le four de chauffage de la réaction de reformage de la réaction de reformage à la vapeur avec de l'oxygène obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme agent d'oxydation étant recyclés et introduit dans le four de chauffage d'hydrocarbure et dans le four de chauffage de la réaction de reformage, sont introduits pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone auxiliaire avec de l'oxygène obtenu comme un agent oxydant par séparation cryogénique de l'air.

Le procédé de production de méthionine comprend selon l'invention : une étape de formation d'hydantoïne comprenant l'obtention

de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne en utilisant du sulfure d'hydrogène obtenu par la réaction d'hydrogène et de soufre ; une étape d'hydrolyse comprenant l'hydrolyse de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)-hydantoïne; une étape de cristallisation comprenant la cristallisation avec du dioxyde de carbone introduit dans une solution réactionnelle après l'hydrolyse, pour obtenir de la méthionine; et une étape d'alimentation en matières premières.

Dans l'étape d'alimentation en matières premières, de l'hydrogène qui est séparé et récupéré à partir du gaz reformé, obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène, est introduit pour une utilisation dans l'étape de formation d'hydantoïne. Dans l'étape d'alimentation en matières premières, du dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir du gaz reformé, obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène, est de plus introduit pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone principal, et du dioxyde de carbone qui est séparé à partir d'un gaz brûlé de combustion produit lors de la combustion dans le four de chauffage pour le chauffage de l'hydrocarbure, et du dioxyde de carbone qui est séparé à partir d'un gaz brûlé de combustion produit par la combustion dans le four de chauffage de la réaction de reformage à la vapeur avec de l'oxygène pur ou de l'oxygène de concentration élevée obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant (combustion à l'oxygène pur), sont introduits pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone auxiliaire.

On préfère de plus dans le procédé de production de méthionine de l'invention que la combustion dans le four de chauffage pour chauffer l'hydrocarbure dans l'appareil de production d'hydrogène soit une combustion avec de l'oxygène obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant.

De plus, dans le procédé de production de méthionine de l'invention, la combustion dans le four de chauffage pour chauffer l'hydrocarbure dans l'appareil de production d'hydrogène est de préférence une combustion avec de l'oxygène pur ou de l'oxygène de concentration élevée obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant (combustion à l'oxygène pur).

Il est de plus préférable dans le procédé de production de méthionine de l'invention que de la vapeur destinée à être utilisée dans la réaction de reformage à la vapeur soit produite en utilisant l'énergie thermique du gaz reformé de la réaction de reformage à la vapeur dans l'appareil de production d'hydrogène.

De la méthionine est produite dans le procédé de production de méthionine selon l'invention en utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone obtenu à partir de l'appareil de production d'hydrogène à un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1, lesquels sont constitués d'hydrogène et de dioxyde de carbone qui sont séparés et récupérés à partir du gaz reformé obtenu par la réaction de reformage à la vapeur (dioxyde de carbone de matière principale) et de dioxyde de carbone de concentration élevée qui est séparé et récupéré à partir du gaz brûlé de combustion par la combustion à l'oxygène pur (dioxyde de carbone de matière auxiliaire), et la quantité d'hydrogène en excès peut par conséquent être abaissée.

De la vapeur destinée à être utilisée dans la réaction de reformage à la vapeur est selon l'invention produite dans le procédé de production de méthionine en utilisant l'énergie thermique du gaz reformé de la réaction de reformage à la vapeur. Par conséquent, dans le cas de l'obtention d'hydrogène et de dioxyde de carbone à un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1 dans l'appareil de production d'hydrogène, l'énergie thermique en excès par rapport à la quantité qui est nécessaire pour la réaction de reformage à la vapeur peut être récupérée sous forme de vapeur.

Brève description des dessins

Des objets, aspects et avantages autres et supplémentaires de l'invention deviendront plus explicites à partir de la description détaillée suivante faite en association avec les dessins dans lesquels :

la figure 1 est un diagramme représentant une configuration d'un appareil de production d'hydrogène qui produit du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, utilisé dans un procédé de production de méthionine selon un mode de réalisation de l'invention.

Description détaillée

On décrit ci-dessous maintenant en faisant référence aux dessins des modes de réalisation préférés de l'invention.

Le procédé de production de méthionine de l'invention est un procédé de production de méthionine utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone qui sont formés et récupérés dans la production d'hydrogène, et le procédé comprend une étape de formation d'hydantoïne, une étape d'hydrolyse et une étape de cristallisation. L'étape de formation d'hydantoïne comprend une étape de formation de sulfure d'hydrogène, une étape de formation de méthylmercaptan, une étape de formation d'acroléine, une étape de formation de méthylthiopropanal, une étape de formation de cyanohydrine et une étape de formation d'hydantoïne.

Dans l'étape de formation de sulfure d'hydrogène, du sulfure d'hydrogène (H_2S) est obtenu par réaction d'hydrogène (H_2) et de soufre (S) comme représenté dans l'équation (1) suivante. De l'hydrogène est utilisé dans l'étape de formation de sulfure d'hydrogène.

$$H_2 + S \longrightarrow H_2S \quad \cdots(1)$$

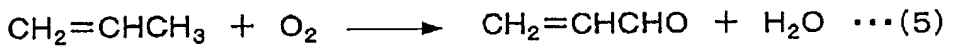
Dans l'étape de formation de méthylmercaptan, du méthylmercaptan (CH_3SH) est obtenu par les réactions représentées dans les équations (2), (3) et (4) suivantes. CH_3OH représente le méthanol et CH_3SCH_3 représente le sulfure de diméthyle dans les équations (2), (3) et (4).

$$H_2S + CH_3OH \longrightarrow CH_3SH + H_2O \quad \cdots(2)$$

$$CH_3OH + CH_3SH \longrightarrow CH_3SCH_3 + H_2O \quad \cdots(3)$$

$$CH_3SCH_3 + H_2S \longleftrightarrow 2CH_3SH \quad \cdots(4)$$

De l'acroléine (CH_2=CHCHO) est obtenue dans l'étape de formation d'acroléine par réaction de propylène (CH_2=$CHCH_3$) et d'oxygène (O_2) comme représenté dans l'équation (5) suivante.



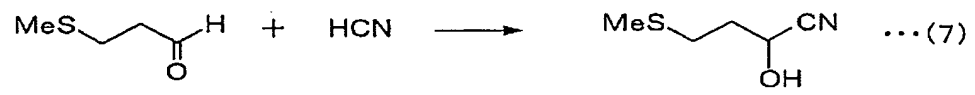
$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O \quad \cdots(5)$$

Du 3-méthylthiopropanal est obtenu dans l'étape de formation de méthylthiopropanal par réaction d'acroléine et de méthylmercaptan comme représenté dans l'équation (6) suivante.



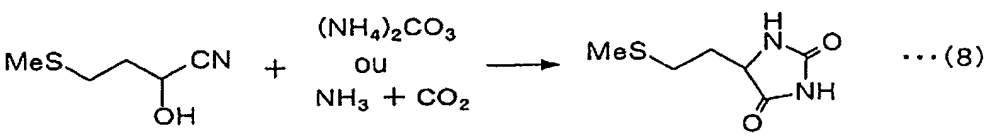
$$CH_2{=}CHCHO + CH_3SH \longrightarrow \mathrm{MeS}\!\!\swarrow\!\!\searrow\!\!\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle H}{}} \quad \cdots(6)$$

Du 2-hydroxy-4-méthylthiobutanenitrile est obtenu dans l'étape de formation de cyanohydrine par réaction de 3-méthylthiopropanal et d'acide cyanhydrique (HCN) comme représenté dans l'équation (7) suivante.



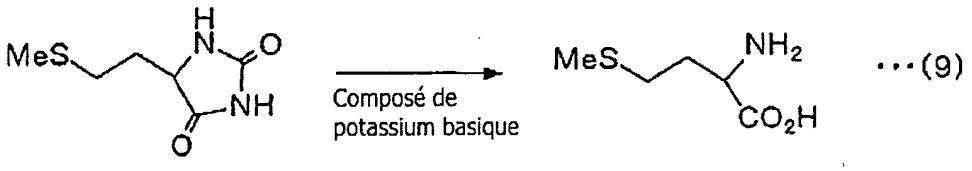
$$\mathrm{MeS}\!\!\swarrow\!\!\searrow\!\!\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle H}{}} + HCN \longrightarrow \mathrm{MeS}\!\!\swarrow\!\!\searrow\!\!\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{}} \quad \cdots(7)$$

Dans l'étape de formation d'hydantoïne, de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne est obtenue par réaction de 2-hydroxy-4-méthylthiobutanenitrile et de carbonate d'ammonium comme représenté dans l'équation (8) suivante. On peut utiliser dans l'étape de formation d'hydantoïne du carbonate d'ammonium tel qu'il est ou on peut l'utiliser sous forme d'une solution aqueuse de carbonate d'ammonium. Le carbonate d'ammonium peut de plus être préparé à partir de dioxyde de carbone gazeux et d'ammoniac dans le système réactionnel ou dans le solvant, ou on peut sinon utiliser du carbonate d'ammonium préparé à partir de bicarbonate d'ammonium et d'hydroxyde de potassium.



$$\mathrm{MeS}\!\!\swarrow\!\!\searrow\!\!\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{}} + \underset{\text{ou}}{\overset{(NH_4)_2CO_3}{}} \underset{NH_3 + CO_2}{} \longrightarrow \mathrm{MeS}\!\!\swarrow\!\!\searrow\!\!\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle H}{}} \quad \cdots(8)$$

La 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne est hydrolysée dans l'étape d'hydrolyse en présence d'un composé de potassium basique, obtenant par là de la méthionine, comme représenté dans l'équation (9) suivante. Des exemples du composé de potassium basique comprennent l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium et l'hydrogénocarbonate de potassium, dont deux ou plusieurs types desquels peuvent être utilisés selon le besoin. La réaction d'hydrolyse peut être réalisée dans de l'eau et la méthionine est présente sous forme d'un sel de potassium dans la solution réactionnelle d'hydrolyse résultante.



...(9)

La cristallisation est réalisée, dans l'étape de cristallisation, avec du dioxyde de carbone introduit dans la solution réactionnelle, pour le recueil de méthionine présente sous forme d'un sel de potassium dans la solution réactionnelle d'hydrolyse, et la suspension résultante est séparée en un produit de dépôt et en un liquide-mère par filtration, décantation ou équivalent, obtenant par là de la méthionine sous forme de cristaux. La solution réactionnelle absorbe le dioxyde de carbone lors de l'introduction de dioxyde de carbone, et de la méthionine libre est déposée à partir du sel de potassium de méthionine. On utilise du dioxyde de carbone dans l'étape de cristallisation.

La méthionine ainsi séparée peut être soumise à un rinçage, à un ajustement du pH et semblable si nécessaire, et peut ensuite être séchée pour fournir le produit.

La méthionine est produite dans le procédé de production de méthionine selon le mode de réalisation en utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone formés et récupérés dans la production d'hydrogène.

La figure 1 est un diagramme représentant une configuration d'un appareil de production d'hydrogène 20 qui produit du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, utilisés dans le procédé de production de méthionine selon le mode de réalisation de l'invention. L'appareil de production d'hydrogène 20 produit de l'hydrogène en réalisant une

réaction de reformage à la vapeur avec un hydrocarbure et de la vapeur comme matières premières. L'étape d'alimentation en matières premières est réalisée dans le procédé de production de méthionine selon le mode de réalisation avec l'appareil de production d'hydrogène 20.

Des exemples de l'hydrocarbure comprennent du gaz naturel contenant du méthane comme constituant principal, du gaz de pétrole liquéfié (GPL), du gaz naturel liquéfié (GNL) et du naphta et on utilise du GPL dans le mode de réalisation. L'hydrocarbure présente de préférence une faible concentration en soufre pour réduire la pollution dans l'étape de cristallisation.

L'appareil de production d'hydrogène 20 comprend une section de séparation cryogénique de l'air 10, une section de chauffage de l'hydrocarbure 11 comprenant un dispositif de chauffage d'hydrocarbure 111 et un four de chauffage d'hydrocarbure 112, une section d'hydrogénation et de désulfuration 12, une section de reformage à la vapeur 13 comprenant un réacteur de reformage 131 et un four de chauffage pour la réaction de reformage 132, une section de modification de monoxyde de carbone 14, une section de séparation de dioxyde de carbone 15, une section de purification 16 et une section de séparation de gaz brûlé 17.

La section de séparation cryogénique de l'air 10 soumet de l'air comme matière première à une séparation cryogénique pour former de l'oxygène pur ou de l'oxygène de concentration élevée. L'oxygène qui est obtenu par la séparation cryogénique de l'air (lequel peut ci-après être cité par "oxygène de la séparation cryogénique de l'air") est introduit dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 de la section de chauffage d'hydrocarbure 11 et dans le four de chauffage pour la réaction de reformage 132 de la section de reformage à la vapeur 13, et est utilisé comme agent oxydant pour une combustion de chauffage.

La section de chauffage d'hydrocarbure 11 comprend le dispositif de chauffage d'hydrocarbure 111 et le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et chauffe le GPL comme matière première de la réaction de reformage à la vapeur (lequel peut ci-après être cité par "matière de réaction GPL"). La matière de réaction GPL est introduite dans le dispositif de chauffage d'hydrocarbure 111 et la matière de réaction GPL ainsi introduite est chauffée par exemple à 620°C avec l'énergie thermique

de combustion dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112. La matière de réaction GPL ainsi chauffée est introduite dans la section d'hydrogénation et de désulfuration 12.

Le GPL comme carburant de combustion (lequel peut ci-après être cité comme "carburant de combustion GPL"), l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air comme agent oxydant provenant de la section de séparation cryogénique de l'air 10, et du dioxyde de carbone comme diluant provenant de la section de séparation de gaz brûlé 17 (lequel peut ci-après être cité comme "dioxyde de carbone recyclé") sont introduits dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112. Le carburant de combustion GPL est introduit dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 par exemple à 67,4 kg/h (1,16 kmol/h), l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air est introduit à 180 Nm^3/h, et le dioxyde de carbone recyclé (température : 225°C) est introduit à 635 Nm^3/h, réalisant par là une combustion avec l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant (combustion à l'oxygène pur). Un gaz brûlé de combustion est produit par la combustion à l'oxygène pur et du dioxyde de carbone est produit à 4,6 kmol/h (104 Nm^3/h) comme un constituant du gaz brûlé de combustion. Le gaz brûlé de combustion produit à partir du four de chauffage d'hydrocarbure 112 est introduit dans la section de séparation de gaz brûlé 17.

La section d'hydrogénation et de désulfuration 12 soumet la matière de réaction GPL, qui a été chauffée dans la section de chauffage d'hydrocarbure 11, à une hydrogénation et une désulfuration. La matière de réaction GPL ayant été soumise à une hydrogénation et à une désulfuration est introduite dans le réacteur de reformage 131 de la section de reformage à la vapeur 13.

La section de reformage à la vapeur 13 comprend le réacteur de reformage 131 et le four de chauffage de la réaction de reformage 132 et réalise une réaction de reformage à la vapeur. Le réacteur de reformage 131 réalise une réaction de reformage à la vapeur avec la matière de réaction GPL introduite à partir de la section d'hydrogénation et de désulfuration 12 et avec de la vapeur comme matières premières. La réaction de reformage à la vapeur réalisée dans le réacteur de reformage 131 est réalisée en présence d'un catalyseur de reformage, tel qu'un catalyseur de la série du Ni (nickel) ou de la série du Ru (ruthénium), dans

le four de chauffage de la réaction de reformage 132 à une température élevée de 500°C à 1 000°C, de préférence de 800°C à 1 000°C (laquelle est de 850°C dans le mode de réalisation), sous une pression élevée d'approximativement 0,5 MPa à 3,5 MPa. Lorsque la température de la réaction de reformage à la vapeur excède 1 000°C, un hydrocarbure aromatique est désavantageusement formé au voisinage de la paroi du réacteur de reformage 131.

Dans le réacteur de reformage 131, la réaction de reformage à la vapeur réalisée produit un gaz reformé contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone comme gaz produits, et de l'hydrocarbure et de la vapeur comme gaz n'ayant pas réagi. Le gaz reformé dans la réaction de reformage 131 est introduit dans la section de modification de monoxyde de carbone 14.

Dans le réacteur de reformage 131, la matière de réaction GPL est par exemple introduite à 58,5 kmol/h, réalisant par là la réaction de reformage à la vapeur. La réaction de reformage à la vapeur produit un gaz reformé, et de l'hydrogène est produit à 760,5 kmol/h, et du dioxyde de carbone est produit à 234,0 kmol/h comme constituants du gaz reformé.

De plus, dans le procédé de production de méthionine selon le mode de réalisation, de la vapeur destinée à être utilisée dans la réaction de reformage à la vapeur est produite en utilisant l'énergie thermique du gaz reformé de la réaction de reformage à la vapeur dans le réacteur de reformage 131. Par conséquent, dans le cas de l'obtention d'hydrogène et de dioxyde de carbone à un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1 dans l'appareil de production d'hydrogène 20, on peut récupérer sous forme de vapeur de l'énergie thermique en excès par rapport à la quantité qui est nécessaire pour la réaction de reformage à la vapeur.

Le carburant de combustion GPL, l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air comme agent oxydant provenant de la section de séparation cryogénique de l'air 10, le dioxyde de carbone recyclé comme diluant provenant de la section de séparation de gaz brûlé 17 et des effluents gazeux (qui contiennent de l'hydrogène, du méthane, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et semblable) provenant de la section de purification 16 sont introduits dans le four de chauffage de la

réaction de reformage 132. Dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132, le carburant de combustion GPL est par exemple introduit à 4 123 kg/h (70,93 mmol/h), l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air est introduit à 12 252 Nm^3/h, le dioxyde de carbone recyclé (température : 225°C) est introduit à 113 560 Nm^3/h et les effluents gazeux sont introduits à 3 700 Nm^3/h, réalisant par là une combustion avec de l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant (combustion à l'oxygène pur). Un gaz brûlé de combustion est produit par la combustion à l'oxygène pur et du dioxyde de carbone est produit à 356,4 kmol/h (7 983 Nm^3/h) comme un constituant du gaz brûlé de combustion. Le gaz brûlé de combustion produit à partir du four de chauffage de la réaction de reformage 132 est introduit dans la section de séparation de gaz brûlé 17.

La section de modification de monoxyde de carbone 14 transforme le monoxyde de carbone contenu dans le gaz reformé introduit à partir du réacteur de reformage 131 en dioxyde de carbone. La section de modification de monoxyde de carbone 14 comprend une section de modification à température élevée et une section de modification à faible température. Dans la section de modification à température élevée, la réaction de conversion est réalisée en présence d'un catalyseur oxyde de fer et de chrome pour abaisser la concentration en monoxyde de carbone dans le gaz reformé, et dans la section de modification à faible température, la réaction de conversion est réalisée en présence d'un catalyseur oxyde de cuivre et de zinc pour abaisser encore la concentration en monoxyde de carbone dans le gaz reformé. Un échangeur de chaleur qui réalise l'échange de chaleur est disposé entre la section de modification à température élevée et la section de modification à faible température. Le gaz reformé évacué de la section de modification de monoxyde de carbone 14 est introduit dans la section de séparation de dioxyde de carbone 15.

La section de séparation de dioxyde de carbone 15 sépare et récupère le dioxyde de carbone du gaz reformé introduit à partir de la section de modification de monoxyde de carbone 14. Le dioxyde de carbone ainsi séparé et récupéré par la section de séparation de dioxyde de carbone 15 est introduit dans la solution réactionnelle d'hydrolyse,

comme dioxyde de carbone principal pour une utilisation dans l'étape de cristallisation.

Le gaz reformé est produit par la réaction de reformage à la vapeur dans le réacteur de reformage 131, et du dioxyde de carbone est produit comme un constituant du gaz reformé à 234,0 kmol/h, comme décrit ci-dessus. La section de séparation de dioxyde de carbone 15 sépare et récupère du dioxyde de carbone à partir du gaz reformé. La section de séparation de dioxyde de carbone 15 sépare et récupère spécifiquement du dioxyde de carbone à 171,3 kmol/h (3 837 Nm^3/h) à partir du gaz reformé. Le gaz reformé évacué de la section de séparation de dioxyde de carbone 15 est introduit dans la section de purification 16.

La section de purification 16 sépare et récupère l'hydrogène du gaz reformé introduit à partir de la section de séparation de dioxyde de carbone 15. L'hydrogène ainsi séparé et récupéré par la section de purification 16 est introduit comme hydrogène pour une utilisation dans l'étape de formation de sulfure d'hydrogène de l'étape de formation d'hydantoïne.

La section de purification 16 peut présenter une structure dans laquelle de l'hydrogène est séparé avec un adsorbant par une adsorption à modulation de pression ou une adsorption à modulation de température, ou une structure utilisant une membrane de séparation d'hydrogène qui transmet sélectivement uniquement l'hydrogène. La section de purification 16 présente dans le mode de réalisation une structure dans laquelle de l'hydrogène est séparé par une adsorption à modulation de pression (Pressure Swing Adsorption ou PSA). Le gaz reformé est produit par la réaction de reformage à la vapeur dans le réacteur de reformage 131, et de l'hydrogène est produit comme un constituant du gaz reformé à 760,5 kmol/h, comme décrit ci-dessus. La section de purification 16 sépare et récupère l'hydrogène du gaz reformé. La section de purification 16 sépare et récupère l'hydrogène spécifiquement à 532,3 kmol/h (11 924 Nm^3/h) à partir du gaz reformé.

La section de séparation de gaz brûlé 17 sépare et récupère le dioxyde de carbone du gaz brûlé de combustion produit par la combustion à l'oxygène pur, lequel est introduit à partir du four de chauffage d'hydrocarbure 112 et du four de chauffage de la réaction de reformage 132. Du dioxyde de carbone ainsi séparé et récupéré par la section de

séparation de gaz brûlé 17 est introduit dans la solution réactionnelle d'hydrolyse, comme dioxyde de carbone auxiliaire pour une utilisation dans l'étape de cristallisation.

Le gaz brûlé de combustion est produit par la combustion à l'oxygène pur dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et du dioxyde de carbone est produit à 4,6 kmol/h (104 Nm^3/h) comme un constituant du gaz brûlé de combustion, comme décrit ci-dessus. Le gaz brûlé de combustion est produit par la combustion à l'oxygène pur dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132, et du dioxyde de carbone est produit à 356,4 kmol/h (7 983 Nm^3/h) comme un constituant du gaz brûlé de combustion, comme décrit ci-dessus. La section de séparation de gaz brûlé 17 sépare et récupère du dioxyde de carbone provenant du gaz brûlé de combustion produit par la combustion à l'oxygène pur dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132. La section de séparation de gaz brûlé 17 sépare et récupère spécifiquement du dioxyde de carbone à 361,0 kmol/h (8 087 Nm^3/h) à partir du gaz brûlé de combustion dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132.

Dans l'appareil de production d'hydrogène 20 présentant la structure citée ci-dessus, la quantité d'alimentation en matière première de réaction GPL pour une utilisation dans la réaction de reformage à la vapeur dans le réacteur de reformage 131, et les quantités d'alimentation en carburant de combustion GPL, en oxygène de la séparation cryogénique de l'air, en dioxyde de carbone recyclé et en les effluents gazeux pour une utilisation dans la combustion à l'oxygène pur dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132 sont réglées de sorte que la quantité d'hydrogène récupéré dans la section de purification 16 (532,3 kmol/h) et la quantité totale de dioxyde de carbone récupéré dans la section de séparation de dioxyde de carbone 15 et dans la section de séparation de gaz brûlé 17 (171,3 + 361,0 = 532,3 kmol/h) présentent un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1.

Dans l'étape de cristallisation du procédé de production de méthionine selon le mode de réalisation, on utilise comme dioxyde de carbone introduit dans la solution réactionnelle d'hydrolyse, du dioxyde de

carbone qui est séparé dans la section de séparation de dioxyde de carbone 15 à partir du gaz reformé obtenu par la réaction de reformage à la vapeur dans la section de reformage à la vapeur 13 (dioxyde de carbone de matière principale), et du dioxyde de carbone qui est séparé dans la section de séparation de gaz brûlé 17 provenant du gaz brûlé de combustion produit par la combustion à l'oxygène pur avec de l'oxygène de la séparation cryogénique de l'air obtenu dans la section de séparation cryogénique de l'air 10 introduit comme agent oxydant dans le four de chauffage d'hydrocarbure 112 et dans le four de chauffage de la réaction de reformage 132 (dioxyde de carbone auxiliaire).

De la méthionine est produite dans le procédé de production de méthionine selon le présent mode de réalisation en utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone obtenu à partir de l'appareil de production d'hydrogène 20 à un rapport molaire hydrogène/dioxyde de carbone = 1/1, lesquels sont constitués d'hydrogène et de dioxyde de carbone qui sont formés par la réaction de reformage à la vapeur (dioxyde de carbone principal) et de dioxyde de carbone de concentration élevée qui est séparé et récupéré à partir du gaz brûlé de combustion par la combustion à l'oxygène pur (dioxyde de carbone auxiliaire), et la quantité d'hydrogène en excès peut par conséquent être abaissée.

L'invention peut être réalisée sous d'autres formes spécifiques sans s'éloigner de son esprit ou de ses caractéristiques essentielles. Les présents modes de réalisation doivent par conséquent être considérés à tous égards comme illustratifs et non restrictifs et toutes les modifications qui se trouvent dans le domaine de la présente invention sans s'écarter de son esprit en font par conséquent partie.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de méthionine, caractérisé en ce qu'il comprend :

une étape de formation d'hydantoïne comprenant l'obtention de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne en utilisant du sulfure d'hydrogène obtenu par réaction d'hydrogène et de soufre ;

une étape d'hydrolyse comprenant l'hydrolyse de la 5-(β-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne ;

une étape de cristallisation comprenant la cristallisation avec du dioxyde de carbone introduit dans une solution réactionnelle après l'hydrolyse, pour obtenir de la méthionine ; et

une étape d'alimentation en matières premières comprenant l'introduction de l'hydrogène et du dioxyde de carbone qui sont formés et récupérés à partir d'un appareil de production d'hydrogène (20), dans lequel un gaz reformé est obtenu en soumettant un hydrocarbure chauffé avec un four de chauffage d'hydrocarbure (112) et de la vapeur à une réaction de reformage à la vapeur sous chauffage par combustion dans un four de chauffage de la réaction de reformage (132), comme hydrogène destiné à être utilisé dans l'étape de formation d'hydantoïne et comme dioxyde de carbone destiné à être utilisé dans l'étape de cristallisation,

dans l'étape d'alimentation en matières premières,

l'hydrogène qui est séparé et récupéré du gaz reformé obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène (20) est introduit pour une utilisation dans l'étape de formation d'hydantoïne,

le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir du gaz reformé obtenu dans l'appareil de production d'hydrogène (20) est introduit pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone principal, et

le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir d'un gaz brûlé de combustion produit par la combustion dans le four de chauffage d'hydrocarbure (112) destiné à chauffer l'hydrocarbure, et le dioxyde de carbone qui est séparé et récupéré à partir d'un gaz brûlé de combustion produit par la combustion dans le four de chauffage de la réaction de reformage (132) de la réaction de reformage à la vapeur avec de l'oxygène obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme

agent d'oxydation étant recyclés et introduit dans le four de chauffage d'hydrocarbure et dans le four de chauffage de la réaction de reformage, sont introduits pour une utilisation dans l'étape de cristallisation comme dioxyde de carbone auxiliaire avec de l'oxygène obtenu comme un agent oxydant par séparation cryogénique de l'air.

2. Procédé de production de méthionine selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combustion dans le four de chauffage (112) pour le chauffage de l'hydrocarbure dans l'appareil de production d'hydrogène (20) est une combustion avec de l'oxygène obtenu par séparation cryogénique de l'air introduit comme agent oxydant.

3. Procédé de production de méthionine selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que de la vapeur pour une utilisation dans la réaction de reformage à la vapeur est produite en utilisant l'énergie thermique du gaz reformé de la réaction de reformage à la vapeur dans l'appareil de production d'hydrogène (20).

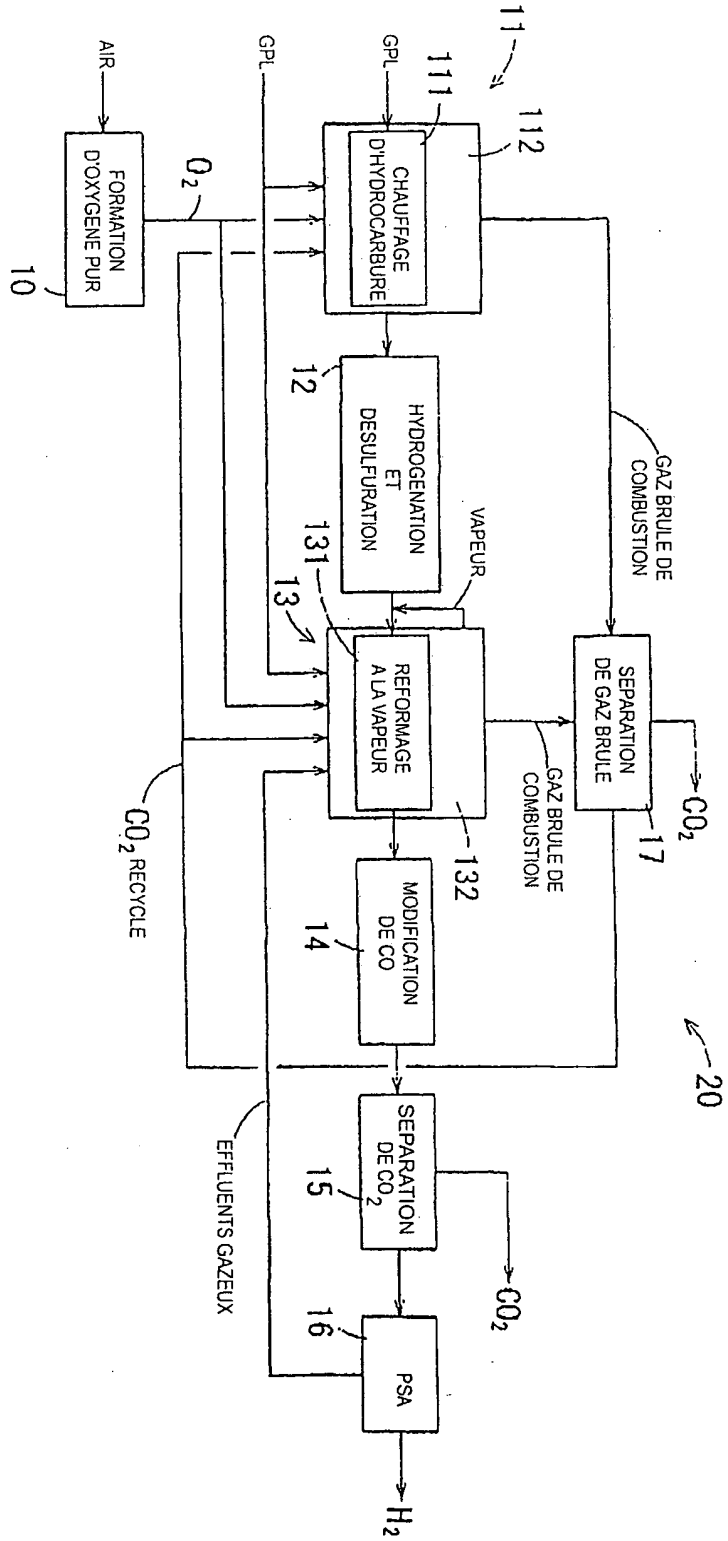

AIR
FORMATION D'OXYGENE PUR
10
O_2
GPL
GPL
11
111
112
CHAUFFAGE D'HYDROCARBURE
12
HYDROGENATION ET DESULFURATION
131
13
VAPEUR
REFORMAGE A LA VAPEUR
132
GAZ BRULE DE COMBUSTION
GAZ BRULE DE COMBUSTION
SEPARATION DE GAZ BRULE
17
CO_2
CO_2 RECYCLE
MODIFICATION DE CO
14
20
EFFLUENTS GAZEUX
SEPARATION DE CO_2
15
CO_2
16
PSA
H_2

FIG. 1

Procédé de production de méthionine.

ABREGE

L'invention concerne un procédé de production de méthionine. On utilise dans l'étape de cristallisation, du dioxyde de carbone qui est séparé dans une section de séparation de dioxyde de carbone (15) à partir d'un gaz reformé obtenu dans une section de reformage à la vapeur (13) et du dioxyde de carbone qui est séparé dans une section de séparation de gaz brûlé (17) à partir d'un gaz brûlé de combustion produit par une combustion à l'oxygène pur dans un four de chauffage d'hydrocarbure (112) et dans un four de chauffage de la réaction de reformage (132).

Figure 1.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numero de la demande nationale

BO 10247
BE 201100402

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	EP 2 186 796 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 19 mai 2010 (2010-05-19) * alinéa [0008] - alinéa [0011]; revendication 1 * * alinéa [0033] - alinéa [0035] * -----	1-3	INV. C07C319/20 C07D233/76 C07C319/28
Y,D	DATABASE WPI Week 200353 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-561846 XP002690753, & JP 2003 081605 A (KANSAI DENRYOKU KK) 19 mars 2003 (2003-03-19) * abrégé * -----	1-3	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
C07D C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 janvier 2013	Voyiazoglou, D

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 10247
BE 201100402

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-01-2013

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2186796 A1	19-05-2010	CN 101735124 A	16-06-2010
		EP 2186796 A1	19-05-2010
		JP 2010111642 A	20-05-2010
		SG 161196 A1	27-05-2010
		US 2010121104 A1	13-05-2010
JP 2003081605 A	19-03-2003	JP 3670229 B2	13-07-2005
		JP 2003081605 A	19-03-2003

OPINION ÉCRITE

Dossier N°	Date du dépot *(jour/mois/année)*	Date de priorité *(jour/mois/année)*	Demande n°
BO10247	29.06.2011	29.06.2010	BE201100402

Classification internationale des brevets (CIB)
INV. C07C319/20 C07D233/76 C07C319/28

Déposant
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

	Examinateur
	Voyiazoglou, D

Demande n°

OPINION ÉCRITE

BE201100402

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.

2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :

   a. Nature de l'élément:

   ☐ un listage de la ou des séquences

   ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences

   b. Type de support:

   ☐ sur papier

   ☐ sous forme électronique

   c. Moment du dépôt ou de la remise:

   ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée

   ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique

   ☐ remis ultérieurement

3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.

4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-3
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-3
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-3
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence aux documents suivants :

D1 EP 2 186 796 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 19 mai 2010 (2010-05-19)

D2 DATABASE WPI Week 200353 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-561846 & JP 2003 081605 A (KANSAI DENRYOKU KK) 19 mars 2003 (2003-03-19)

2 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de la revendication 1 n'impliquant pas d'activité inventive.

2.1 D1, qui peut être considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un processus ayant les mêmes trois premières étapes que la présente demande.

2.2 Le procédé mentionné dans la présente demande diffère du procédé mentionné dans le document D1 en ce que l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont produits dans la même installation à partir d'une source d'hydrocarbure (4ème étape). Dans D1, la production de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ne sont pas reliées à la production de la méthionine.

2.3 Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme de fournir un procédé de production de méthionine utilisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

2.4 La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants :

2.5 D2 décrit le même procédé pour la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone. Il serait évident pour l'homme du métier de combiner les deux processus.

3 Les revendications dépendantes 2, 3 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées.