

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 387**

51 Int. Cl.:

**C07C 323/22** (2006.01)  
**C07C 323/52** (2006.01)  
**C07C 323/58** (2006.01)  
**C07C 319/18** (2006.01)  
**C07C 319/20** (2006.01)  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 47/22** (2006.01)  
**C07C 319/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2013 PCT/CN2013/074875**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13159744**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2013 E 13781207 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2759532**

54 Título: **Método y sistema de tratamiento para metiltiopropanal crudo sintetizado a partir de metilmercaptano y acraldehído**

30 Prioridad:

**28.04.2012 CN 201210131610**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2017**

73 Titular/es:

**NINGXIA UNISPLENDOR TIANHUA  
METHIONINE CO. LTD. (100.0%)  
Central Industrial Park  
Zhongwei City, Ningxia 755000, CN**

72 Inventor/es:

**LUO, YUCHENG;  
JU, YUANBO;  
WANG, XIAOYONG;  
MA, XIUQI;  
LIU, BANGLIN y  
WANG, RONGXUE**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 605 387 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método y sistema de tratamiento para metiltiopropanal crudo sintetizado a partir de metilmercaptano y acraldehído

### 5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al tratamiento de metiltiopropanal crudo sintetizado mediante reacción de metilmercaptano y acraldehído, y particularmente se refiere a un método y sistema de tratamiento de subproducto en metiltiopropanal crudo.

10

### **Antecedentes de la invención**

El metiltiopropanal es un intermedio importante para la preparación de metionina, y principalmente se prepara mediante la reacción de adición de Michael de metilmercaptano y acraldehído con la catálisis de una base orgánica. Mediante este método, se puede preparar metiltiopropanal en condiciones relativamente moderadas, por ejemplo, una temperatura de 30-40°C y presión normal, con un rendimiento de más del 90%. Sin embargo, una pluralidad de subproductos de polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal, incluyendo dímeros, trímeros y similares, se generarían en el proceso de reacción, y mientras tanto, están presentes una pequeña cantidad de sulfuro de dimetilo, sulfuro de hidrógeno, agua, metanol y ácido acético, que no participan en la reacción y metilmercaptano y acraldehído que no reaccionan por completo. Algunas sustancias orgánicas entre ellas son componentes ligeros que tienen un punto de ebullición menor que el del metiltiopropanal, tal como sulfuro de dimetilo, sulfuro de hidrógeno, metilmercaptano y ácido acético; y las otras sustancias orgánicas son componentes pesados que tienen un punto de ebullición mayor que el del metiltiopropanal, tal como polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal, incluyendo dímeros, trímeros y similares. Debido al punto de ebullición relativamente alto del metiltiopropanal, generalmente se adopta la rectificación por presión reducida. Para prevenir la polimerización de sustancias orgánicas que tienen grupos aldehído y enlaces etilénicos y disminución en la eficacia en la columna de rectificación y en el rendimiento del producto metiltiopropanal, en general, los subproductos que tienen un menor punto de ebullición, por ejemplo, los gases malolientes tal como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, metilmercaptano y acraldehído, se descargan a un tanque de tampón de componentes ligeros desde la parte superior de la columna de rectificación de bajo vacío mediante una bomba de vacío en condiciones de bajo vacío y después se someten a tratamiento de incineración. Las sustancias en la parte inferior de la columna comprenden una mayoría de metiltiopropanal y una pequeña cantidad de subproductos que tienen mayor punto de ebullición, por ejemplo, polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal, incluyendo dímeros, trímeros y similares, y se alimentan a una columna de rectificación de alto vacío. El producto metiltiopropanal se recoge de la parte superior de la columna de rectificación de alto vacío, y los subproductos que tienen un punto de ebullición alto de la parte inferior de la columna se alimentan a un tanque de tampón de componentes pesados y después se someten a tratamiento de incineración. La mayor parte del componente ligero y del componente pesado son sustancias orgánicas que contienen azufre que tienen las características de esencia y fuerte adhesión, y harían que una persona sintiera náuseas y enferma cuando la concentración de las mismas en el aire alcanza 0,08 ppb. Por tanto, en el proceso de refinar el metiltiopropanal, los subproductos se deben controlar estrictamente y el escape de los mismos al aire no es permisible. De otra manera se producirán problemas de protección medioambiental, y el entorno vivo de residentes estará seriamente afectado.

En la producción industrial práctica, el componente ligero y el componente pesado generalmente se transportan para ser incinerados por separado. Sin embargo, como el componente ligero es muy viscoso como asfalto, cuando se transporta para ser incinerado, no hay bomba apropiada con buena sellabilidad para transportar la sustancia viscosa, y mientras tanto el bloqueo de la tubería se produce fácilmente. Una vez se bloquea la tubería, no solo la producción continua y estable en el taller estaría influida, sino también se produciría el escape del componente pesado al medio ambiente en el proceso de reacondicionamiento de la tubería bloqueada, lo que produce contaminación medioambiental grave.

Los documentos FR1535386, FR2163119 y FR2938535 divulgan procesos para tratar metiltiopropanal crudo.

### **Descripción de la invención**

El objeto de la presente invención es resolver el problema anteriormente descrito y proporcionar un método de tratamiento para metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, en el que los componentes ligero y pesado se someten a tratamiento de incineración después de mezclarlos y emulsionarlos.

Según el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, que comprende:

alimentar el metiltiopropanal crudo en una columna de rectificación de bajo vacío, descargando un componente ligero de la parte superior de la columna, alimentando el componente ligero en un tanque de emulsión, y descargando un componente más pesado que contiene metiltiopropanal de la parte inferior de la columna;

- 5 alimentar el componente más pesado que contiene metiltiopropanal y descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de bajo vacío en una columna de rectificación de alto vacío, descargando y recogiendo el producto metiltiopropanal de la parte superior de la columna, descargando un componente pesado de la parte inferior de la columna y alimentándolo también en el tanque de emulsión; y
- emulsionar el componente ligero y el componente pesado en el tanque de emulsión para formar una emulsión homogénea y estable; y alimentar la emulsión en un incinerador a través de una tubería.
- 10 Preferiblemente, el método de la presente invención comprende además alimentar un gas detonante de combustión y un gas combustible en el incinerador para ayudar a la incineración de la emulsión.
- El tanque de emulsión está provisto externamente con una capa de envoltura de aislamiento térmico, y provisto internamente con un agitador y una transmisión para controlar el agitador.
- 15 La velocidad de rotación del agitador no es menor de 150 rpm; la temperatura de emulsión no es menor de 60°C; y el tiempo de emulsión no es menor de 5 minutos. Más preferiblemente, la velocidad de rotación del agitador es 200 rpm; la temperatura de emulsión es 80°C; y el tiempo de emulsión es 10 minutos.
- 20 Preferiblemente, las partículas de emulsión tienen un diámetro de 100 nm.
- Preferiblemente, la emulsión tiene una viscosidad sustancialmente idéntica a la del producto metiltiopropanal. Preferiblemente, la emulsión se alimenta por una bomba encapsulada en el incinerador a través de una tubería.
- 25 El grado de vacío de la columna de rectificación de bajo vacío es 8-20 kPa; y el grado de vacío de la columna de rectificación de alto vacío es 1-5 kPa.
- El metiltiopropanal crudo generalmente comprende metiltiopropanal, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, acraldehído, ácido acético, metanol, agua, hidroquinona, morfolino, polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal. El componente ligero generalmente comprende sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, acraldehído, ácido acético, metanol, morfolino y agua. El componente más pesado generalmente comprende metiltiopropanal, hidroquinona, polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal. El componente pesado generalmente comprende hidroquinona, una gran cantidad de polímero de metiltiopropanal, una pequeña cantidad de polímero de acraldehído y una pequeña cantidad de metiltiopropanal.
- 30
- 35 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, que comprende:
- 40 una columna de rectificación de bajo vacío, para recibir metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, descargando un componente más pesado que contiene metiltiopropanal de la parte inferior de la columna y descargando un componente ligero de la parte superior de la columna;
- 45 una columna de rectificación de alto vacío, para recibir el componente más pesado que contiene metiltiopropanal y descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de bajo vacío, descargando el producto metiltiopropanal de la parte superior de la columna, y descargando un componente pesado de la parte inferior de la columna;
- 50 un tanque de emulsión, para recibir el componente ligero descargado de la parte superior de la columna de rectificación de bajo vacío y el componente pesado descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de alto vacío, en donde el componente ligero y el componente pesado se emulsionan en el tanque de emulsión para formar una emulsión homogénea y estable; y
- un incinerador, para recibir la emulsión del tanque de emulsión a través de una tubería e incinerar la emulsión.
- 55 En el sistema para tratar metiltiopropanal crudo de la presente invención, se prefiere que el tanque de emulsión esté provisto externamente con una capa de envoltura de aislamiento térmico y provisto internamente con un agitador y una transmisión para controlar el agitador.
- 60 El sistema para tratar metiltiopropanal crudo de la presente invención puede comprender además una bomba encapsulada para alimentar la emulsión del tanque de emulsión al incinerador a través de una tubería.
- 65 Al emulsionar el componente ligero y el componente pesado en una emulsión, el método para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído de la presente invención resuelve el problema de bloqueo de la tubería causado cuando el componente ligero y el componente pesado se transportan por separado, evita contaminación medioambiental y mejora los entornos de talleres de producción y residentes locales.

### Descripciones de las figuras

5 La figura 1 muestra un diagrama esquemático del flujo de proceso para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído.

### Descripciones de formas de realización preferidas

10 Los contenidos de la presente invención se describen en detalle en combinación con la figura y los ejemplos.

10 Refiriéndose al diagrama esquemático del flujo del proceso para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído mostrado en la figura 1, el metiltiopropanal crudo 11 principalmente comprende metiltiopropanal, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, acraldehído, ácido acético, metanol, agua, hidroquinona, morfolino, polímero de acraldehído y polímero de metiltiopropanal, etc. El metiltiopropanal crudo 11 se alimenta a una columna de rectificación de bajo vacío 1 continuamente mediante una bomba; un componente ligero 12 que tiene un punto de ebullición menor que el de metiltiopropanal y que comprende sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, acraldehído, ácido acético, metanol, morfolino y agua se descarga de la parte superior de la columna de rectificación de bajo vacío 1 en un estado de bajo vacío con un grado de vacío de 8-20 kPa, preferiblemente 15-18 kPa, y se alimenta directamente a un tanque de emulsión 3. En este momento, un componente más pesado 13 de la parte inferior de la columna de rectificación de bajo vacío 1, que comprende principalmente metiltiopropanal y un componente pesado que tiene un punto de ebullición mayor que el de metiltiopropanal así como una pequeña cantidad de hidroquinona, polímero de acraldehído, polímero de metiltiopropanal y similares, se alimenta a una columna de rectificación de alto vacío 2 mediante una bomba, y el producto metiltiopropanal 14 con una pureza mayor del 99,7% se descarga de la parte superior de la columna de rectificación de alto vacío 2 en un estado de alto vacío con un grado de vacío de 1-5 kPa, preferiblemente 3-4 kPa, y se alimenta a un tanque de producto (no mostrado en el diagrama). El componente pesado 15 obtenido de la parte inferior de la columna de rectificación de alto vacío 2 comprende una gran cantidad de polímero metiltiopropanal, una pequeña cantidad de polímero de acraldehído, etc. Según el principio de columna de rectificación y el principio económico para la operación de la columna, es imposible que el metiltiopropanal se destile por completo fuera de la parte superior de la columna, por tanto, el componente pesado de la parte inferior de la columna de rectificación de alto vacío 2 contiene además una pequeña cantidad de metiltiopropanal. Puesto que la materia orgánica en el componente pesado 15 de la parte inferior de la columna tiene las características de esencia, y el residuo del mismo incluso en una cantidad vestigial en el medio ambiente existiría casi permanentemente y contaminaría el medio ambiente. Por tanto, el escape del mismo al aire se debe evitar tanto como sea posible. El componente pesado 15 se alimenta al tanque de emulsión 3 mediante una bomba. El tanque de emulsión 3 puede estar provisto externamente con una capa de envoltura de aislamiento térmico y provisto con un agitador y una transmisión continuamente variable para controlar el agitador en su parte interna.

40 Cuando un componente pesado 15 se alimenta al tanque de emulsión 3, se inicia la agitación mecánica. La velocidad de rotación para agitar se ajusta a través de la transmisión continuamente variable, y mientras tanto la temperatura del tanque de emulsión se ajusta. La agitación mecánica se realiza hasta que el líquido en el tanque de emulsión forma una emulsión homogénea y estable 16. En este proceso, la formación de la emulsión homogénea y estable es crucial. Si no se puede formar una emulsión homogénea y estable, se producirá estratificación de la emulsión se modo que el componente pesado se dispone en la capa inferior y el de peso ligero se dispone en la capa superior. De esta manera, durante el proceso de transportar la mezcla que se va a incinerar, el componente pesado aún muestra una gran viscosidad y bloqueará la tubería, por tanto, no se puede transportar. Además, en el proceso posterior de tratamiento de la tubería bloqueada es inevitable que se escape el gas efluvial al medio ambiente y produzca un suceso de contaminación medioambiental grave. En el método de la presente invención, se puede formar una emulsión homogénea y estable 16 ajustando la velocidad de rotación para la agitación, la temperatura y el tiempo de emulsión; y la emulsión 16 tiene una viscosidad casi equivalente a la del producto metiltiopropanal, y es conveniente para el transporte por una bomba encapsulada. La tabla 1 muestra el efecto de emulsionar el componente pesado y el componente ligero a varias temperaturas, velocidades de rotación y tiempos de emulsión. La prueba demuestra que, el componente pesado y el componente ligero se pueden emulsionar en una emulsión adecuada para el transporte en las condiciones de forma opcional de pala de agitación, una velocidad de agitación no menor de 150 rpm, una temperatura de emulsión no menor de 60°C, y un tiempo de emulsión no menor de 5 min, en donde la condición de emulsión preferible es: una velocidad de rotación del agitador de 200 rpm, una temperatura de emulsión de 80°C, y un tiempo de emulsión de 10 min, y el diámetro de las partículas de emulsión formadas en la condición puede alcanzar 100 nm.

Tabla 1. Efecto emulsionante a varias temperaturas, velocidades de rotación y tiempo de emulsión

| Ejemplos | Velocidad de rotación para agitación rpm | Temperatura °C | Tiempo de emulsión min | Diámetro de partícula de emulsión nm | Fenómenos  |
|----------|--|----------------|------------------------|--------------------------------------|--|
| 1        | 60                                       | 80             | 30                     | no                                   | Estratificación en dos capas   |
| 2        | 150                                      | 80             | 30                     | 400                                  | Una mayoría de emulsión, y un pequeño componente pesado en la parte inferior |
| 3        | 200                                      | 80             | 10                     | 100                                  | Emulsión homogénea y estable   |
| 4        | 200                                      | 60             | 30                     | 350                                  | Una mayoría de emulsión, y un pequeño componente pesado en la parte inferior |
| 5        | 200                                      | 80             | 5                      | 380                                  | Una mayoría de emulsión, y un pequeño componente pesado en la parte inferior |

- 5 La emulsión emulsionada 16 se alimenta en un incinerador 4 mediante una bomba encapsulada a través de una tubería. Un gas detonante de la combustión 18 y un gas combustible 19 se alimentan al incinerador 4 para ayudar en la incineración de la emulsión 16. El humo 17 generado en la incineración principalmente comprende dióxido de carbono, aire y cantidad vestigial de dióxido de azufre, y se puede descargar directamente al aire.
- 10 Se deduce que, el componente ligero 12 separado de la parte superior de la columna de rectificación de bajo vacío 1 y el componente pesado 15 separado de la parte inferior de columna de rectificación de alto vacío 2 se alimentan juntos en el tanque de emulsión 3, y controlando las condiciones de emulsión, se pueden preparar una emulsión homogénea y estable que tiene una viscosidad equivalente a la del metiltiopropanal y que es conveniente para el transporte con bomba, de modo que se resuelve el problema de bloqueo de la tubería causado cuando el componente ligero y el componente pesado se transportan por separado, se evita la aparición de un suceso de protección medioambiental y se mejora los entornos de talleres de producción y residentes locales.
- 15

Los expertos en la materia deben entender que los ejemplos mencionados anteriormente se usan simplemente para explicar la presente invención más que hacer cualquier limitación a la misma.

20

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, que comprende:
- 10 alimentar el metiltiopropanal crudo en una columna de rectificación de bajo vacío, descargando un componente ligero de la parte superior de la columna, alimentando el componente ligero en un tanque de emulsión, y descargando un componente más pesado que contiene metiltiopropanal de la parte inferior de la columna;
- 15 alimentar el componente más pesado que contiene metiltiopropanal y descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de bajo vacío en una columna de rectificación de alto vacío, descargando y recogiendo el producto metiltiopropanal de la parte superior de la columna, descargando un componente pesado de la parte inferior de la columna y alimentándolo también en el tanque de emulsión;
- 20 emulsionar el componente ligero y el componente pesado en el tanque de emulsión para formar una emulsión homogénea y estable; y
- 25 alimentar la emulsión en un incinerador a través de una tubería;
- en donde el tanque de emulsión está provisto externamente con una capa de envoltura de aislamiento térmico, y provisto internamente con un agitador y una transmisión para controlar el agitador;
- 30 en donde la velocidad del agitador no es menor de 150 rpm; la temperatura de emulsión no es menor de 60°C; y el tiempo de emulsión no es menor de 5 min;
- en donde el grado de vacío de la columna de rectificación de bajo vacío es 8-20 kPa; y el grado de vacío de la columna de rectificación de alto vacío es 1-5 kPa.
- 35 2. El método según la reivindicación 1, en donde las partículas de emulsión tienen un diámetro de menos de 100 nm.
3. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión tiene una viscosidad idéntica a la del producto metiltiopropanal.
4. El método según la reivindicación 3, en donde la emulsión se alimenta por una bomba encapsulada en el incinerador a través de una tubería.
- 40 5. Un sistema para tratar metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, que comprende:
- 45 una columna de rectificación de bajo vacío, para recibir metiltiopropanal crudo sintetizado mediante la reacción de metilmercaptano y acraldehído, descargando un componente más pesado que contiene metiltiopropanal de la parte inferior de la columna y descargando un componente ligero de la parte superior de la columna;
- 50 una columna de rectificación de alto vacío, para recibir el componente más pesado que contiene metiltiopropanal y descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de bajo vacío, descargando el producto metiltiopropanal de la parte superior de la columna, y descargando un componente pesado de la parte inferior de la columna;
- 55 un tanque de emulsión, para recibir el componente ligero descargado de la parte superior de la columna de rectificación de bajo vacío y el componente pesado descargado de la parte inferior de la columna de rectificación de alto vacío, en donde el componente ligero y el componente pesado se emulsionan en el tanque de emulsión para formar una emulsión homogénea y estable; y
- un incinerador, para recibir la emulsión del tanque de emulsión a través de una tubería e incinerar la emulsión.
- 60 6. El sistema para tratar metiltiopropanal crudo según la reivindicación 5, en donde el tanque de emulsión está provisto externamente con una capa de envoltura de aislamiento térmico, y provisto internamente con un agitador y una transmisión para controlar el agitador.
- 65 7. El sistema para tratar metiltiopropanal crudo según la reivindicación 5, que comprende además una bomba encapsulada para alimentar la emulsión desde el tanque de emulsión al incinerador a través de una tubería.

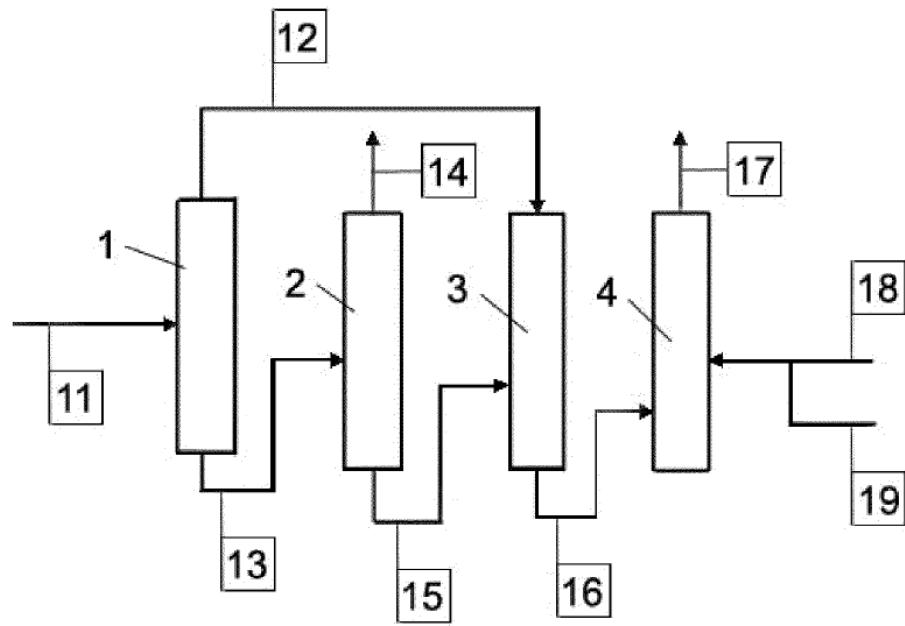


Fig. 1