

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 247**

51 Int. Cl.:

C07C 323/58 (2006.01)

C07C 319/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2013 PCT/CN2013/070129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14032401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2013 E 13833235 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2894147**

54 Título: **Método de limpieza para preparar D,L-metionina**

30 Prioridad:

03.09.2012 CN 201210320297

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

24.10.2018

73 Titular/es:

**ZHEJIANG NHU COMPANY LTD (50.0%)
No.4 JiangBei Road Yulin Street Xinchang
Shaoxing
Zhejiang 312500, CN y
ZHEJIANG UNIVERSITY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHEN, ZHIRONG;
WANG, CUNCHAO;
ZHAO, CHUQIU;
WANG, SUJUAN;
ZHANG, CHENGFENG;
LONG, TAO y
LIU, XINHONG**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 687 247 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 de limpieza para preparar D,L-metionina

5 Campo técnico

La presente invención está relacionada con el campo de la síntesis de compuestos, más específicamente, un método de limpieza para preparar D,L-metionina.

10 Antecedentes de la invención

La D,L-metionina es un aminoácido que contiene azufre esencial para el cuerpo humano y está estrechamente relacionado con el metabolismo de varios compuestos que contienen azufre en organismos biológicos. La metionina pertenece al primer aminoácido restrictivo y no puede sintetizarse dentro del cuerpo del animal y debe ser tomado de la comida. La adición de metionina en los alimentos puede promover el crecimiento del ganado, aumentar el porcentaje de carne magra, y acortar el ciclo de alimentación. La metionina también puede usarse para la prevención y el tratamiento de enfermedades hepáticas como hepatitis crónica o aguda y cirrosis hepática ya que el grupo metilo contenido en metionina puede usarse para la metilación de tóxicos o medicinas y, por tanto, tiene un efecto de desintoxicación. La metionina también puede usarse para el alivio de la reacción tóxica de sustancias peligrosas como arsénico, tricloruro, tetracloruro de carbono, benceno, piridina y quinolina. De acuerdo con la información estadística relevante, la demanda del mercado de metionina en todo el mundo ha alcanzado 1.000.000 de toneladas/año. La demanda de metionina en el mercado internacional está aumentando a una tasa de crecimiento interanual del 4% en los últimos años; mientras que la demanda en China está aumentando a una tasa de crecimiento interanual del 7%.

Como se han introducido en la literatura relevante, existen los siguientes métodos para la síntesis de la D,L-metionina:

En la publicación de la patente con el número de publicación CN1923807A, Sumitomo Chemical Co., Ltd. de Japón propone preparar la D,L-metionina mediante la hidrólisis de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea con compuestos de potasio alcalinos, luego la acidificación con gas CO₂ presurizado, y luego condensación fraccionada y cristalización con adición de alcohol polivinílico. Aunque dicho método puede reciclar el gas CO₂, debido a la adición facticia de alcohol de polivinilo, la solución madre de cristalización como descargada no puede reciclarse y sólo puede ser desechada, lo que produce una gran cantidad de aguas residuales S y N que contienen compuestos orgánicos. Además, el método de condensación fraccionada consume una gran cantidad de energía térmica en la medida de lo que resulta un aumento significativo en el costo del producto para la D,L-metionina.

En la publicación de patente con el número de publicación CN85108505A, Wang Jianhua propone añadir una mezcla de aminoácido neutro y ácido orgánico, que contiene un 10% de acroleína, como catalizador durante la preparación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea; tiene como objetivo preparar 5-(β -metiltioetil)glicolilurea con un método de un paso usando metanotiol y acroleína, simplificar el proceso de operación y mejorar el rendimiento de la preparación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea. Sin embargo, una mezcla de aminoácido neutro y ácido orgánico que se añade intencionalmente para la saponificación adicional con la adición de sustancias alcalinas participa inevitablemente en la reacción y produce sal metálica. Como resultado, las sales metálicas se acumularon en la solución madre de tal manera que la solución madre no puede reciclarse y produce una gran cantidad de aguas residuales S y N que contienen compuestos orgánicos.

En la publicación de patente con el número de publicación CN85108531A, Wang Jianhua propone producir D,L-metionina mediante la saponificación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea con compuestos alcalinos de sodio, acidificación con vitriolo y separación con método de condensación fraccionada y cristalización. Tal método puede producir una gran cantidad de subproductos como sulfato de sodio, la separación y el procesamiento del sulfato de sodio se convertirá en una carga significativa para la producción.

En la publicación de la patente con el número de publicación CN1589259A, para obtener un método de preparación de metionina que pueda producir establemente un cristal de metionina granular o tabular de alta densidad y calidad aparente, Nippon Soda Co., Ltd. propone usar un compuesto intermetálico seleccionado de hidróxido metálico, carbonato metálico o sal de carbonato metálico para hidrolizar 5-(β -metiltioetil)glicolilurea para obtener la sal metálica de metionina, luego neutralizar la sal metálica de metionina mediante el uso de gas CO₂ presurizado para efectuar la cristalización de metionina. Después de eso, la metionina se separa del filtrado, y se asegura de que el filtrado pueda reciclarse para la hidrólisis de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea durante la preparación de la metionina. De acuerdo con este método, a pesar del hecho de que la solución madre parcial para la cristalización se usa nuevamente para la hidrólisis, algunos relaves y subproductos no se eliminan durante el proceso intermedio y se acumulan inevitablemente hasta el punto de afectar al efecto de la aplicación y la calidad del producto. Mientras tanto, debido a que la solución madre no se usa para la preparación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea, se requiere una gran cantidad de agua, lo que hace que la cantidad de agua no se pueda equilibrar durante todo el proceso. Además, cada uso consumirá una gran cantidad de agua como sea requerido por la preparación de la 5-(β -

metiltioetil)glicolilurea.

En la publicación de la patente con el número de publicación CN1103066A, Degussa AG propone una técnica de síntesis para obtener un compuesto de amino nitrilo mediante la reacción entre metiltio propionaldehído, HCN y amoníaco, e hidrolizar el compuesto de amino nitrilo con un catalizador de cetona para obtener la aminoamida y finalmente prepara la metionina mediante hidrólisis a alta temperatura con un catalizador alcalino. Tal método de síntesis de metionina también tiene algunos defectos a pesar del hecho de que está provisto de características únicas en comparación con el método de producción industrializada. El defecto más grave reside en una gran cantidad de aguas residuales producidas; por ejemplo, la aminoamida obtenida mediante la adición de catalizador de cetona durante su preparación estará sujeta a separación y purificación pasando a través de columna, dicho método de separación y purificación es inapropiado para dicho producto a granel durante la producción industrializada. Visto desde técnicas generales, no resuelve el problema de una gran cantidad de aguas residuales.

En la publicación de la patente con el número de publicación CN102399177A, Li Kuanyi propone un método técnico ecológico y limpio para la síntesis continua de metionina: tomando metiltio propionaldehído como se sintetiza con acroleína y metanotol como el material para la reacción con cianuro de hidrógeno para obtener el intermedio 2-hidroxi-4-(metiltio)nitrilo; obteniendo adicionalmente solución de hidantoína mediante la reacción continua del intermedio 2-hidroxi-4-(metiltio)nitrilo en el primer lecho de reacción del reactor combinado en presencia de exceso de amoníaco y dióxido de carbono. La solución de hidantoína fluiría desde el primer lecho de reacción y liberaría un exceso de dióxido de carbono y amoníaco en la columna de desorción. La solución de hidantoína sometida a desorción fluiría al segundo lecho de reacción del reactor combinado para la hidrólisis bajo condiciones alcalinas para obtener la solución de potasio de metionina. La solución de potasio de metionina con dióxido de carbono se neutraliza para obtener metionina y solución de carbonato de hidrogeno de potasio. La metionina se separa de la solución por medio de cristalización; mientras que el carbonato de hidrogeno de potasio y la solución madre se someterán a tratamiento adicional para reciclado. Parece que este enfoque técnico es extremadamente limpio y apropiado para la producción industrializada. Sin embargo, de acuerdo con su introducción y análisis de patentes desde el ángulo de la producción industrializada, todavía tiene algunas desventajas. Primero, dicha técnica requiere una gran cantidad de agua para la reacción durante la preparación de la solución de hidantoína; mientras que la solución madre para la cristalización se usa para la hidrólisis distinta de la preparación de hidantoína. Como resultado, se destila una gran cantidad de agua para la preparación de hidantoína durante la hidrólisis para aplicar adicionalmente la solución madre restante para la hidrólisis de hidantoína. Este proceso da como resultado un mayor coste de producción ya que requiere una gran cantidad de energía térmica y eléctrica. En segundo lugar, la eliminación retardada de los subproductos producidos durante la reacción química en el proceso tecnológico completo puede afectar seriamente a la calidad de los productos finales y dificulta la purificación de los productos finales. Mientras tanto, también afecta al consumo y el lote de la solución madre. Esto da como resultado una mayor emisión de aguas residuales durante la producción industrializada.

Como se propone en la US2004/0039228A1, la D,L-metionina puede obtenerse mediante la reacción entre alguna solución madre para la cristalización, cierta cantidad de NH_3 y CO_2 a una temperatura de 60°C en presencia de TiO_2 , el catalizador, la saponificación a una temperatura de $180\text{-}300^\circ\text{C}$ y la neutralización con CO_2 . A pesar del hecho de que tal método hace uso de la solución madre de cristalización parcial indiscriminadamente para minimizar la emisión de aguas residuales, dará lugar a los siguientes problemas debido a la adición de catalizador de TiO_2 en el proceso tecnológico: si se usa indiscriminadamente toda la solución madre para la cristalización, dará como resultado la acumulación de TiO_2 ; Además, la D,L-metionina sometida a cristalización y la filtración también contendrá TiO_2 y por lo tanto el producto contendrá Ti metálico que dará como resultado una calidad del producto reducida, lo que hace el tratamiento de seguimiento más complicado y difícil.

En la publicación de la patente con el número de publicación EB1761074A1 (CN101602700A), Sumitomo Chemical propone el siguiente método: usar un compuesto de potasio alcalino como catalizador para la saponificación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea; usando CO_2 para la neutralización y cristalización; usar solución madre de cristalización sometida a la concentración fraccionada y cristalización anteriormente mencionadas para la saponificación del fluido de reacción de la 5-(β -metiltioetil)glicolilurea de seguimiento indiscriminadamente; añadir alcohol polivinílico a la solución madre restante, sometiéndola a una concentración secundaria para la cristalización. En este punto, se abandona la solución de la madre que no sea el uso indiscriminado. Tal técnica se usa por Sumitomo Chemical para la producción industrializada de D,L-metionina. Sin embargo, hay numerosos problemas con esta técnica, especialmente en el aspecto de producción ecológica y limpia. Solo se usa solución madre de cristalización parcial. La mayor parte de la solución madre de cristalización se abandona después de un solo uso, lo que produce una gran cantidad de aguas residuales.

Sumario de la Invención

En vista de la cantidad excesiva de aguas residuales con N y S que contienen compuestos orgánicos - producidas durante la producción industrializada de D,L-metionina y la contaminación ambiental grave, un problema técnico principal resuelto por la presente invención es proporcionar un método de preparación D,L-metionina que es

limpio y fácil de manejar.

Para este propósito, la presente invención proporciona un método para preparar D,L-metionina, que comprende los pasos siguientes:

- 5 (1) preparar fluido de reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea usando solución de 3-metiltio propionaldehído, KCN y NH₄HCO₃ como materia prima para la reacción continua en un reactor tubular que se calienta gradualmente;
- 10 (2) proceder con la descompresión del fluido de reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea anteriormente mencionado para separar NH₃ y CO₂ del fluido de reacción para el suministro a otro reactor tubular para la descomposición y la saponificación para obtener un fluido de saponificación;
- (3) eliminar el NH₃ y el CO₂ producidos durante la saponificación mediante la desorción del fluido de saponificación para obtener solución de potasio de D,L-metionina;
- 15 (4) obtener solución de NH₄HCO₃ pulverizando con agua el NH₃ y CO₂ absorbidos por separado en los pasos (2) y (3), y usar directamente la solución de NH₄HCO₃ como materia prima para la preparación de fluido de reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea en el Paso (1);
- (5) enfriar la solución de potasio de D,L-metionina obtenida en el Paso (3), y luego usar un solvente orgánico para la extracción inversa y continua; usar directamente el solvente orgánico reciclado mediante destilación de una capa de solvente orgánico para la extracción inversa y continua; el refinado producido por la destilación se trata como un fluido residual;
- 20 (6) suministrar el agua producida mediante la extracción inversa y continua en el Paso (5) al cristizador continuo, suministrar simultáneamente el gas CO₂ al cristizador continuo para la acidificación para controlar el valor de pH del fluido de reacción en el cristizador continuo a 6-9, y luego obtener la mezcla de cristalización;
- 25 (7) separar los sólidos y los líquidos en la mezcla de cristalización para obtener el producto de D,L-metionina bruto y la solución madre de cristalización; lavar el producto D,L-metionina bruto con agua para la separación sólido-líquido para obtener la torta de filtración de D,L-metionina y filtrado de lavado;
- (8) secar la torta de filtración de D,L-metionina bajo la protección de un gas inerte para obtener el producto de D,L-metionina;
- 30 (9) combinar la solución madre de cristalización del Paso (7) con el filtrado de lavado para el suministro a la columna de descomposición para descomponer completamente el KHCO₃ en K₂CO₃ para la liberación del gas CO₂; el gas CO₂ liberado sometido a compresión se suministra a un cristizador continuo para la acidificación y la cristalización;
- 35 (10) usar la solución madre que contiene K₂CO₃ obtenida en el Paso (9) para la absorción de gas HCN para preparar una solución de KCN que se usa como el material para la preparación de 5-(β-metiltioetil) glicolilurea en el Paso(1) .

En el Paso (1), la relación molar preferida de 3-metiltio propionaldehído, KCN y NH₄HCO₃ es 1:1-1,1:2-3. En este punto, pueden obtenerse una tasa de conversión de paso único de 3-metiltio propionaldehído y tasa de utilización del equipo óptimas.

En el Paso (1), el intervalo de calentamiento gradual preferido es de 50-150° C con un tiempo de reacción de hasta 3-15 minutos.

En el Paso (2), la temperatura preferida para la descomposición y la saponificación es de 140-220° C con un tiempo de hasta 2-15 minutos.

En el Paso (5), la temperatura de la solución de potasio de D,L-metionina se reduce a 0-40° C antes de usar un solvente orgánico equivalente a 0,5-2 veces el peso de la solución de potasio de D,L-metionina para la extracción inversa y continua.

En el paso (5), los solventes orgánicos preferidos para la extracción inversa y continua incluyen uno o más de tolueno, etilbenceno, dimetilbenceno, alcohol n-butílico, isobutanol, n-pentanol, 2-metil-1-butanol, isoamilol, alcohol sec-amílico, 3-pentanol, alcohol terc-amílico, alcohol n-hexílico, 4-metil-2-pentanol, alcohol 2-etílico, alcohol 2-metil-amílico, heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, alcohol 2-etilhexílico, 2-octanol, octanol, 3,5,5-trimetilhexanol, éter, MTBE (metil terc-butil éter), isopropil éter, n-propil éter, n-butil éter, isoamil éter, hexil éter, 2-metil tetrahidrofurano, anisol, etoxibenceno, 3- metilanol, EBE (etil bencil éter), etilenglicol dietil éter, dietilen dipropil éter y etilenglicol di-butil éter.

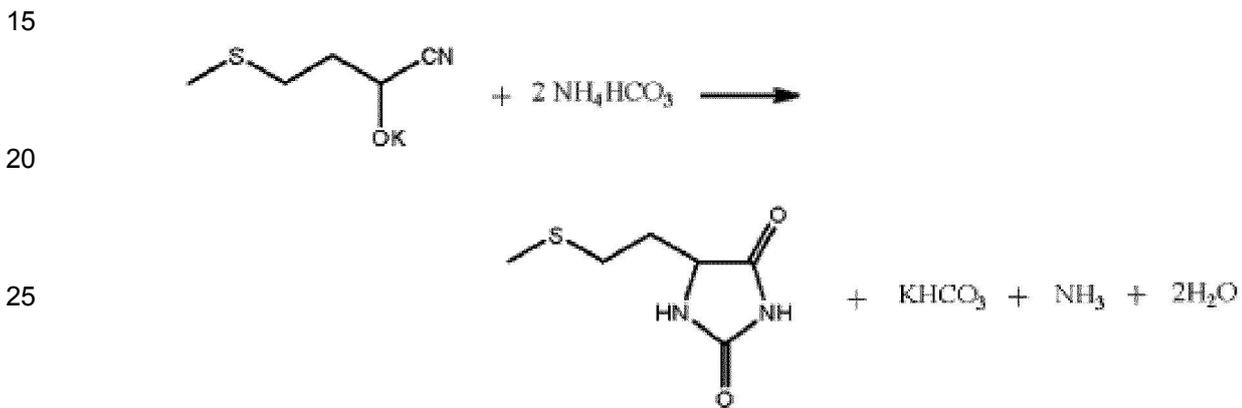
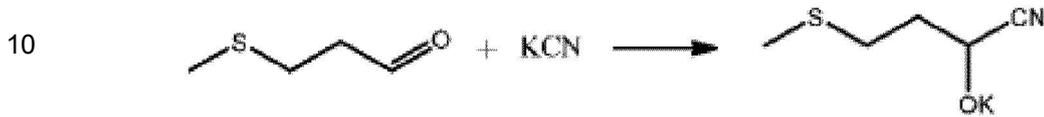
Durante la preparación de 5-(β-metiltioetil) glicolilurea y potasio de D,L-metionina podrían producirse algunos subproductos viscosos solubles en aceite. Estos subproductos pueden extraerse mediante los solventes orgánicos anteriormente mencionados; mientras que D,L-metionina es una sustancia altamente soluble en agua, que es poco probable que se disuelva en los solventes orgánicos anteriormente mencionados. Por lo tanto, los subproductos se eliminan a tiempo mediante la extracción con solventes orgánicos.

65

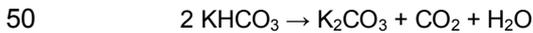
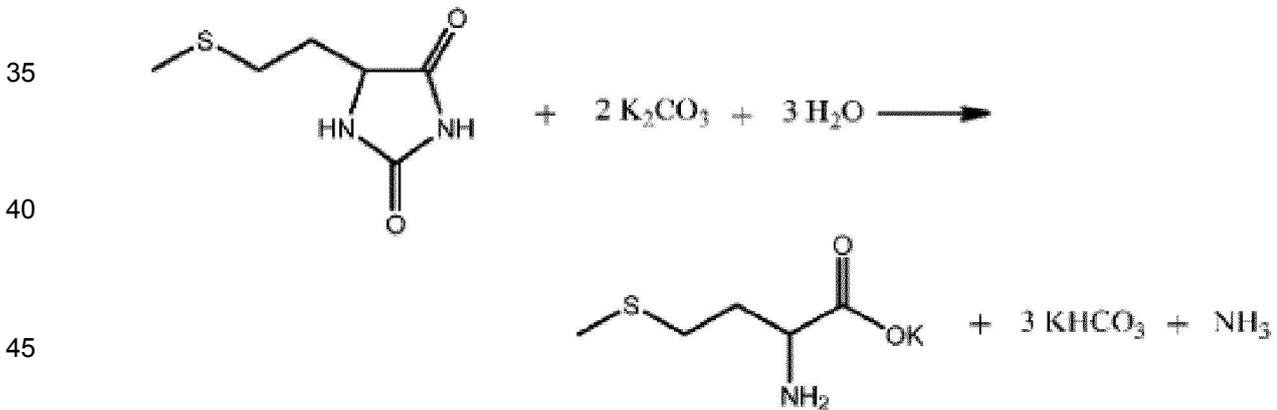
En el Paso (6), la temperatura para la cristalización continua es de 0-40° C; mientras que el fluido de reacción debe permanecer dentro del cristizador continuo durante 0,5-5 horas.

En el paso (9), la temperatura y la presión de la columna de descomposición son de 110-160° C y 0,15-0,8MPa con un tiempo de reacción de descomposición de hasta 1-4 horas.

La fórmula de la reacción en el Paso (1) es:



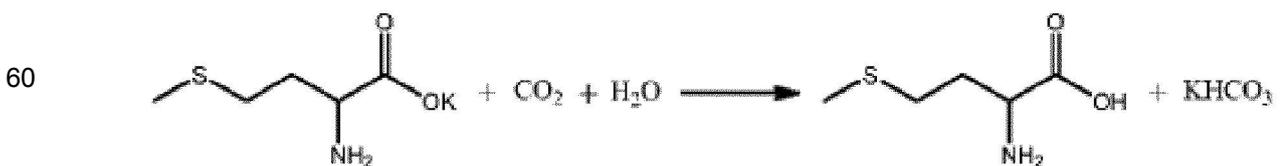
La fórmula de la reacción en los Pasos (2) y (3) son:



La fórmula de la reacción en el Paso (4) es:



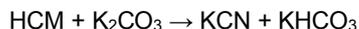
La fórmula de la reacción en el Paso (6) es:



La fórmula de reacción en el paso (9) es:



La fórmula de la reacción en el Paso (10) es:



En el Paso (5), los subproductos producidos durante la reacción se eliminan por medio de extracción para asegurar el reciclado repetido e ilimitado del agua de proceso.

La presente invención está dirigida a descomponer el KHCO_3 en K_2CO_3 mediante calentamiento, y el uso de la solución madre de cristalización que contiene K_2CO_3 como líquido de absorción de HCN para preparar la solución de KCN. Esto elimina la necesidad de añadir otra sal metálica durante todo el proceso técnico para establecer una base sólida para el reciclado del agua de proceso en todo el proceso de preparación.

Para asegurar un proceso limpio, los gases de NH_3 y CO_2 producidos durante la preparación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea de la presente invención y la saponificación se someten a absorción para formar NH_4HCO_3 de nuevo; mientras que el NH_4HCO_3 es un material que se requiere para la preparación de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea. Esto tiene como objetivo garantizar la utilización máxima de los materiales auxiliares producidos durante el proceso técnico.

De acuerdo con el análisis del proceso de producción industrializado, el proceso de preparación de D,L-metionina usando métodos como se informa en la bibliografía existente puede producir una gran cantidad de aguas residuales. Además, los compuestos orgánicos que contienen N y S en las aguas residuales pueden dar como resultado una contaminación ambiental grave y un alto costo de proceso. El proceso de la presente invención puede evitar la producción de aguas residuales de la fuente. Además, la utilización exhaustiva de los gases de escape producidos durante la producción puede evitar básicamente la producción de gases de escape durante el proceso técnico. A este respecto, la técnica de síntesis de D,L-metionina de la presente invención es un enfoque técnico limpio de acuerdo con la producción industrializada.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es el diagrama de flujo para la presente invención.

En el dibujo, T1 es una columna de absorción de HCN; T2 es una columna de absorción de CO_2 y NH_3 ; R1 es el primer reactor tubular; R2 es un tanque de alivio de presión; R3 es el segundo reactor tubular; T3 es una columna de desorción; T4 es una columna de extracción continua; T5 es una columna de reciclaje y destilación de solventes orgánicos; T6 es un cristizador continuo; S1 es el primer separador sólidos-líquidos; R4 es un depurador; S2 es el segundo separador sólidos-líquidos; T7 es una columna de descomposición de KHCO_3 .

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención se describe con referencia a las siguientes realizaciones específicas. Estas realizaciones son solo para explicación, que no deben considerarse como una restricción del alcance o el método de implementación de la presente invención.

Realización 1

Se usa una bomba de suministro de líquido de medición para suministrar solución madre de cristalización tratada (se usó solución de K_2CO_3 al 10% en la puesta en marcha inicial) a la columna de absorción de HCN T1 a un caudal de 700 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 5,4 kg/h de gas HCN a la columna de absorción de HCN para la preparación de una solución de KCN en la columna de absorción de HCN T1 y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de KCN al primer reactor tubular R1. Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar bicarbonato de amonio que absorbe gas de amoníaco y dióxido de carbono en la columna de absorción de CO_2NH_3 T2 al primer reactor tubular R1 (se usó solución de bicarbonato de amoníaco al 16% en la puesta en marcha inicial) a una velocidad de 200 kg/h, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar 3-metiltio propionaldehído al primer reactor tubular R1 a una velocidad de 20,8 Kg/h simultáneamente. El fluido de reacción se mantuvo durante 7 minutos, respectivamente, a una temperatura de 50° C y 100° C, y se mantuvo durante otro 1 minuto a una temperatura de 150° C. El fluido de reacción descargado del primer reactor tubular R1 se sometió a descompresión en el tanque de descompresión R2 para descargar el gas de amoníaco excedente y el dióxido de carbono a la columna de absorción de CO_2 y NH_3 T2 para obtener 910Kg/h de solución de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea .

Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea preparada al segundo reactor tubular R3 a una velocidad de 910 Kg/h. El fluido de la reacción se mantuvo en el

segundo reactor tubular durante 15 minutos a una temperatura de 140° C para la saponificación antes de la descompresión en la columna de absorción T3. El gas de amoníaco y el dióxido de carbono producidos durante la reacción se descargaron a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para su absorción. El líquido de saponificación se enfrió a una temperatura de 40° C en el intercambiador de calor, que se suministró adicionalmente a la columna de extracción continua mediante la bomba a una velocidad de 906 Kg/h. De mientras, se suministraron 453 Kg/h de etilenglicol dipropil éter a la columna de extracción continua T4 para la extracción inversa continua. La destilación diferencial continua de la capa de etilenglicol dipropil éter se llevó a cabo en la columna de destilación de reciclaje de solvente orgánico T5 para reciclar el solvente para su uso en circulación durante el proceso de extracción, e incinerar los relaves al mismo tiempo. Se suministró una capa de agua al cristizador continuo T6 a una velocidad de 935 Kg/h, y simultáneamente el gas CO₂ se suministró al cristizador continuo T6 para la acidificación hasta que el valor de pH del sistema de reacción es de hasta 8. La cristalización continua se realizó a una temperatura de 40° C, y el fluido de reacción se mantuvo en el cristizador continuo durante 3 horas. El líquido de cristalización se sometió a separación sólidos-líquidos centrífuga continua de en el primer separador sólidos-líquidos S1 para filtrar el producto de D,L-metionina bruto, y preparar una solución madre de cristalización para su uso posterior. Se usó un equipo de suministro sólido para suministrar producto de D,L-metionina bruto al depurador R4 para agitación en espiral y lavado en la cantidad especificada a una velocidad de 34 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 40 Kg/h de agua continuamente al depurador R4 para controlar una temperatura de los materiales en el depurador R4 por debajo de los 5° C. El material sólido se mantuvo en el depurador R4 durante 15 minutos. La mezcla sometida a agitación y lavado continuos en el depurador R4 estaba bajo separación de sólidos-líquidos centrífuga continua a través del segundo separador de sólidos-líquidos S2. El filtrado de lavado se vertió en la solución madre de cristalización, y la D,L-metionina, filtrada, se secó por flujo de aire a una temperatura de 110° C bajo la protección de N₂ para obtener un producto de D,L-metionina de 27,5 Kg/h terminado. La inspección se realizó de acuerdo con la DL-Metionina de Grado de alimentación GB-T17810-2009 para obtener el resultado de que el contenido de metionina era de hasta el 99,5%, y el rendimiento de la reacción molar total en base al 3-metiltilio propionaldehído era de hasta el 92,3%.

La solución madre de cristalización y el filtrado de lavado se suministraron a la columna de descomposición de KHCO₃ T7 a una velocidad de 977 Kg/h, y permanecieron durante 1 hora a una temperatura de 160° C para descomponer totalmente el carbonato de hidrogeno de potasio contenido en la solución madre en carbonato de potasio. Mientras tanto, se prepararon 210 kg/h de agua y 45 kg/h de etilendíglicol éter por destilación en la parte superior de la columna. El agua destilada se hizo circular al depurador R4 para la agitación antes del uso posterior a 40 kg/h, mientras que los 170 kg/h de agua destilada restantes se usaron en la columna de absorción de CO₂ y NH₃. El etilendíglicol éter destilado se hizo circular a la columna de extracción T4 para su uso posterior, mientras que el gas CO₂ descargado a través de la descomposición se usó para la acidificación y la cristalización en el cristizador continuo T6 después de la compresión. La solución madre que contenía solución de carbonato de potasio descargada desde el fondo de la columna se enfrió antes de la circulación a la columna de absorción de HCN T1 para la absorción del formonitrilo.

Realización 2

Se usó una bomba de suministro de líquido de medición para suministrar solución madre de cristalización tratada (se usó solución de K₂CO₃ al 10% en la puesta en marcha inicial) a la columna de absorción de HCN T1 al caudal de 552Kg/h. Mientras tanto, se suministró gas HCN a la columna de absorción de HCN a 5,94 kg/h para la preparación de la solución de KCN en la columna de absorción de HCN T1, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de KCN al primer reactor tubular R1. Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar bicarbonato de amonio que absorbe gas de amoníaco y dióxido de carbono en la columna de absorción de CO₂NH₃ T2 al primer reactor tubular R1 (se usó solución de bicarbonato de amoniaco al 16% en la puesta en marcha inicial) a una velocidad de 250 kg/h, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar 3-metiltilio propionaldehído al primer reactor tubular R1 a una velocidad de 20,8 Kg/h simultáneamente. El fluido de la reacción se mantuvo durante 3 minutos, respectivamente, a una temperatura de 60° C y 120° C, y se mantuvo durante otro 1 minuto a una temperatura de 150° C. El fluido de la reacción descargado del primer reactor tubular R1 se sometió a descompresión en el tanque de descompresión R2 para descargar el gas de amoniaco y dióxido de carbono excedentes a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para obtener 805Kg/h de solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea.

Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea preparada al segundo reactor tubular R3 a una velocidad de 805 kg/h. El fluido de reacción se mantuvo en el segundo reactor tubular durante 2 minutos a una temperatura de 220° C para la saponificación antes de la descompresión en la columna de absorción T3. El gas de amoníaco y el dióxido de carbono producidos durante la reacción se descargaron a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para su absorción. El líquido de saponificación se enfrió a una temperatura de 0° C en el intercambiador de calor, que se suministró adicionalmente a la columna de extracción T4 continua a través de la bomba a una velocidad de 800 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 1600 kg/h de etilenglicol dipropiléter a la columna de extracción T4 continua para extracción inversa continua. La destilación diferencial continua de la capa de etilenglicol dipropiléter se llevó a cabo en la columna de destilación de reciclaje de solvente orgánico T5 para reciclar el solvente para su uso en circulación durante el proceso de

extracción, e incinerar los relaves al mismo tiempo. Se suministró una capa de agua al cristalizador continuo T6 a una velocidad de 790 kg/h, y simultáneamente el gas de CO₂ se suministró al cristalizador continuo T6 para la acidificación hasta que el valor de pH del sistema de reacción era de hasta 6. La cristalización continua se llevó a cabo a una temperatura de 0° C, y el fluido de reacción se mantuvo en el cristalizador continuo durante 0,5 horas. El líquido de cristalización se sometió a separación de sólidos-líquidos centrífuga continua en el primer separador de sólidos-líquidos S1 para filtrar el producto de D,L-metionina bruto, y la solución madre de cristalización se preparó para uso posterior. Se usó un equipo de suministro de sólidos para suministrar el producto de D,L-metionina bruto al depurador R4 para la agitación en espiral y se lavó en la cantidad especificada a una velocidad de 34 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron continuamente 102 kg/h de agua al depurador R4 y una temperatura de los materiales en el depurador R4 se controló por debajo de 0° C. El material sólido se mantuvo en el depurador R4 durante 5 minutos. La separación de sólidos-líquidos centrífuga continua de la mezcla se llevó a cabo sometiendo a agitación continua y lavado en el depurador R4 a través del segundo separador de sólidos-líquidos S2. El filtrado de lavado se vertió en la solución madre de cristalización, y la torta de filtración de D,L-metionina filtrada a una temperatura de 110° C se secó con flujo de aire bajo la protección de N₂ para obtener 27,2 kg/h de producto de D,L-metionina terminado. La inspección se realizó de acuerdo con la DL-Metionina Grado de Alimentación GB-T17810-2009 para obtener los resultados de que el contenido de metionina era de hasta el 99,3%, y el rendimiento de reacción molar total basado en 3-metiltilio propionaldehído era de hasta el 91,3%.

La solución madre de cristalización y el filtrado de lavado se suministraron a la columna de descomposición de KHCO₃ T7 a una velocidad de 890 Kg/h, y se mantuvieron durante 3 horas a una temperatura de 130° C para descomponer el carbonato de hidrógeno de potasio contenido en la solución madre en carbonato de potasio. Mientras tanto, se obtuvieron 312 Kg/h de agua y 5 Kg/h de tolueno por destilación en la parte superior de la columna. Se hicieron circular 102 kg/h de agua destilada al depurador R4 para agitación antes de su uso posterior; mientras que los 210 kg/h de agua destilada restantes se usaron en la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2. El tolueno destilado se hizo circular a la columna de extracción T4 para su uso posterior; mientras que el gas de CO₂ descargado a través de la descomposición se usó para la acidificación y la cristalización en el cristalizador continuo T6 después de la compresión. La solución madre que contenía solución de carbonato de potasio descargada del fondo de la columna se enfrió antes de hacerla circular a la columna de absorción de HCN T1 para la absorción de formonitrilo.

Realización 3

Se usó una bomba de suministro de líquido de medición para suministrar solución madre de cristalización tratada (se usó solución de K₂CO₃ al 10% en la puesta en marcha inicial) a la columna de absorción de HCN T1 al caudal de 828Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 5,67 kg/h de gas HCN a la columna de absorción de HCN para la preparación de la solución de KCN en la columna de absorción de HCN T1, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de KCN al primer reactor tubular R1. Se usó una bomba de suministro de líquido para administrar bicarbonato de amonio que absorbe gas de amoniaco y dióxido de carbono en la columna de absorción de CO₂NH₃ T2 al primer reactor tubular R1 (se usó solución de bicarbonato de amoniaco al 16% en la puesta en marcha inicial) a una velocidad de 300 Kg/h, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar 3-metiltilio propionaldehído al primer reactor tubular R1 a una velocidad de 20.8 Kg/h simultáneamente. El fluido de la reacción se mantuvo durante 1 minuto y 2 minutos respectivamente a una temperatura de 90° C y 120° C, y se mantuvo durante otros 2 minutos a una temperatura de 150° C. El fluido de la reacción descargada del primer reactor tubular R1 se sometió a descompresión en el tanque de descompresión R2 para descargar el gas de amoniaco y dióxido de carbono excedentes a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para obtener 1122 Kg/h de solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea.

Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea preparada al segundo reactor tubular R3 a una velocidad de 1122 kg/h. El fluido de la reacción se mantuvo en el segundo reactor tubular R3 durante 4 minutos a una temperatura de 200° C para la saponificación antes de la descompresión en la columna de absorción T3. El gas de amoniaco y el dióxido de carbono producidos durante la reacción se descargaron a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para su absorción. El líquido de saponificación se enfrió a una temperatura de 20° C en el intercambiador de calor, que se suministró adicionalmente a la columna de extracción continua T4 a través de la bomba a una velocidad de 1117 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 1000 Kg/h de etilenglicol dipropiléter a la columna de extracción continua T4 para la extracción inversa continua. La destilación diferencial continua de la capa de etilenglicol dipropiléter en la columna de destilación de reciclaje de solvente orgánico T5 se llevó a cabo para reciclar el solvente para su uso en circulación durante el proceso de extracción, e incinerar los relaves al mismo tiempo. Se suministró una capa de agua al cristalizador continuo T6 a una velocidad de 1130 Kg/h, y simultáneamente el gas de CO₂ se suministró al cristalizador continuo T6 para la acidificación hasta que el valor de pH del sistema de reacción fue de hasta 8. La cristalización continua se llevó a cabo a una temperatura de 20° C, y el fluido de reacción se mantuvo en cristalizador continuo durante 5 horas. El líquido de cristalización se sometió a separación de sólidos-líquidos centrífuga continua en el primer separador sólidos-líquidos para filtrar el producto de D,L-metionina bruto, y se preparó una solución madre de cristalización para su uso posterior. Se usó un equipo de suministro de sólidos para suministrar el producto de D,L-metionina bruto al depurador R4 para agitación en espiral y lavado en la cantidad especificada a una velocidad de 35 Kg/h. Mientras

tanto, se suministraron continuamente 70Kg/h de agua al depurador R4 para controlar una temperatura de los materiales en el depurador R4 por debajo de 20° C; el material sólido se debe mantener en el depurador R4 durante 10 minutos; proceder con la separación de sólidos-líquidos centrífuga continua de la mezcla sometida a agitación continua y lavado en el depurador R4 a través del segundo separador sólidos-líquidos S2; verter el filtrado de lavado en la solución madre de cristalización y proceder con el secado del flujo de aire de la torta de filtración de D,L-metionina filtrada a una temperatura de 140° C bajo la protección de N₂ para obtener 27,9 kg/h de producto de D,L-metionina terminado. Proceder con la inspección de acuerdo con la DL-Metionina Grado de Alimentación GB-T17810-2009 para asegurarse de que el contenido de metionina es de hasta el 99,4%, y el rendimiento de la reacción molar total basado en 3-metiltilio propionaldehído es de hasta el 93,6%.

Suministrar la solución madre de cristalización y el filtrado lavado a la columna de descomposición de KHCO₃ T7 a una velocidad de 1207 Kg/h, y dejarlos durante 4 horas a una temperatura de 110° C para descomponer el carbonato de hidrogeno de potasio contenido en la solución madre en carbonato de potasio. Mientras tanto, se prepararon 328 Kg/h de agua y 25 Kg/h de amilcarbinol por destilación en la parte superior de la columna. Se hicieron circular 70 kg/h de agua destilada al depurador R4 para su agitación antes de su uso posterior; mientras que los 258 kg/h de agua destilada restantes se usaron para la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2. El amilcarbinol destilado se hizo circular a la columna de extracción T4 para su uso posterior; mientras que el gas de CO₂ descargado mediante la descomposición se usó para acidificación y cristalización en el cristizador continuo T6 después de la compresión. La solución madre contenida en la solución de carbonato de potasio descargada del fondo de la columna se enfrió antes de la circulación a la columna de absorción de HCN T1 para la absorción del formonitrilo.

Realización 4

Se usó una bomba de suministro de líquido de medición para suministrar la solución madre de cristalización tratada (se usó solución de K₂CO₃ al 10% en la puesta en marcha inicial) a la columna de absorción de HCN T1 a un caudal de 700 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 5,4 kg/h de gas HCN a la columna de absorción de HCN para la preparación de la solución de KCN en la columna de absorción de HCN T1, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de KCN al primer reactor tubular R1. Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar bicarbonato de amonio que absorbe gas de amoníaco y dióxido de carbono en la columna de absorción de CO₂NH₃ T2 al primer reactor tubular R1 (se usó solución de bicarbonato de amoníaco al 16% en la puesta en marcha inicial) a una velocidad de 200 kg/h, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar 3-metiltilio propionaldehído al primer reactor tubular R1 a una velocidad de 20,8 Kg/h simultáneamente. El fluido de la reacción se mantuvo durante 3 minutos a una temperatura de 150° C. El fluido de la reacción descargado del primer reactor tubular R1 se sometió a descompresión en el tanque de descompresión R2 para descargar el gas de amoníaco y el dióxido de carbono excedentes a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ para obtener 910 Kg/h de solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea.

Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de 5-(β-metiltilioetil)glicolilurea preparada al segundo reactor tubular R3 a una velocidad de 910 Kg/h. El fluido de la reacción se mantuvo en el segundo reactor tubular R3 durante 10 minutos a una temperatura de 170° C para la saponificación antes de la descompresión en la columna de absorción T3. El gas de amoníaco y el dióxido de carbono producidos durante la reacción se descargaron a la columna de absorción de CO₂ y NH₃ T2 para su absorción. El líquido de saponificación se enfrió a una temperatura de 10° C en el intercambiador de calor, que se suministró adicionalmente a la columna de extracción continua T4 a través de la bomba a una velocidad de 905 kg/h. Mientras tanto, se suministraron 905 Kg/h de etilenglicol dipropiléter a la columna de extracción continua T4 para la extracción inversa continua. La destilación diferencial continua de la capa de etilenglicol dipropiléter en la columna de destilación de reciclaje de solvente orgánico T5 se realizó para reciclar el solvente para su uso en circulación durante el proceso de extracción, e incinerar los relaves al mismo tiempo. Se suministró una capa de agua al cristizador continuo T6 a una velocidad de 915 Kg/h, y simultáneamente se suministró gas de CO₂ al cristizador continuo T6 para la acidificación hasta que el valor de pH del sistema de reacción fue de hasta 7,5. La cristalización continua se realizó a una temperatura de 10° C, y el fluido de la reacción se mantuvo en el cristizador continuo durante 2 horas. El líquido de cristalización se sometió a separación de sólidos-líquidos centrífuga continua en el primer separador sólidos-líquidos S1 para filtrar el producto de D,L-metionina bruto, y la solución madre de cristalización se preparó para su uso posterior. Se usó un equipo de suministro de sólidos para suministrar el producto D,L-metionina bruto al depurador R4 para agitación en espiral y lavado en la cantidad especificada a una velocidad de 35 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 35 Kg/h de agua continuamente al depurador R4 para controlar una temperatura de los materiales en el depurador R4 por debajo de 10° C. El material sólido se mantuvo en el depurador R4 durante 10 minutos. La mezcla sometida a agitación y lavado continuos en el depurador R4 estaba bajo separación de sólidos-líquidos centrífuga continua a través del segundo separador de sólidos-líquidos S2. El filtrado de lavado se vertió en la solución madre de cristalización, y la torta de filtración de D,L-metionina filtrada se secó con flujo de aire a una temperatura de 130° C bajo la protección de N₂ para obtener 28,0 kg/h de producto de D,L-metionina terminado. La inspección se llevó a cabo de acuerdo con la DL-Metionina Grado de Alimentación GB-T17810-2009 para obtener los resultados de que el contenido de metionina era de hasta el 99,2%, y el rendimiento de la reacción molar total basado en 3-metiltilio propionaldehído era de hasta el 94,0%.

La solución madre de cristalización y el filtrado de lavado se suministraron a la columna de descomposición de KHCO_3 T7 a una velocidad de 947 Kg/h, y se mantuvieron durante 1,5 horas a una temperatura de 150° C para descomponer el carbonato de hidrogeno de potasio contenido en la solución madre en carbonato de potasio. Mientras tanto, se prepararon 207 kg/h de agua y 18 kg/h de dietil éter por destilación en la parte superior de la columna. El agua destilada se hizo circular al depurador R4 a 35 kg/h para agitación antes de su uso posterior; mientras que los 172 kg/h de agua destilada restantes se usaron para la columna de absorción de CO_2 y NH_3 . El dietil éter destilado se hizo circular a la columna de extracción T4 para su uso posterior; mientras que el gas de CO_2 descargado a través de la descomposición se usó para la acidificación y la cristalización en el cristizador continuo T6 después de la compresión. La solución de carbonato de potasio que contenía la solución madre descargada del fondo de la columna se enfrió antes de la circulación a la columna de absorción de HCN T1 para la absorción del formonitrilo.

Realización 5

Se usó una bomba de suministro de líquido de medición para suministrar solución madre de cristalización tratada (se usó solución de K_2CO_3 al 10% en la puesta en marcha inicial) a la columna de absorción de HCN T1 a un caudal de 838Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 5,5 kg/h de gas HCN a la columna de absorción de HCN para la preparación de la solución de KCN en la columna de absorción de HCN T1 y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de KCN al primer reactor tubular R1. Se usó una bomba de suministro de líquido para administrar bicarbonato de amonio que absorbe el gas de amoníaco y el dióxido de carbono en la columna de absorción de CO_2/NH_3 T2 al primer reactor tubular R1 (se usó solución de bicarbonato de amoníaco al 16% en la puesta en marcha inicial) a una velocidad de 220 Kg/h, y se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar 3-metiltilio propionaldehído al primer reactor tubular R1 a una velocidad de 20,8 Kg/h simultáneamente. Un fluido de la reacción se mantuvo durante 3 minutos, respectivamente, a una temperatura de 60° C y 100° C, y se mantuvo durante otros 4 minutos a una temperatura de 140° C. El fluido de la reacción descargado desde el primer reactor tubular R1 se sometió a descompresión en el tanque de descompresión R2 para descargar el exceso de gas de amoníaco y dióxido de carbono a la columna de absorción de CO_2 y NH_3 T2 para obtener 1062 Kg/h de solución de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea.

Se usó una bomba de suministro de líquido para suministrar la solución de 5-(β -metiltioetil)glicolilurea preparada al segundo reactor tubular R3 a una velocidad de 1062 Kg/h. Un fluido de reacción se mantuvo en el segundo reactor tubular durante 9 minutos a una temperatura de 190° C para la saponificación antes de la descompresión en la columna de absorción T3. El gas de amoníaco y el dióxido de carbono producidos durante la reacción se descargaron a la columna de absorción de CO_2 y NH_3 T2 para su absorción. El líquido de saponificación se enfrió a una temperatura de 30° C en el intercambiador de calor, que se suministró adicionalmente a la columna de extracción continua T4 a través de la bomba a una velocidad de 1056 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 1200 Kg/h de etilenglicol dipropiléter a la columna de extracción continua T4 para la extracción inversa continua. La destilación diferencial continua de la capa de etilenglicol dipropiléter se realizó en la columna de destilación de reciclaje de solvente orgánico T5 para reciclar el solvente para su uso en circulación durante el proceso de extracción, e incinerar los relaves al mismo tiempo. Se suministró una capa de agua al cristizador continuo T6 a una velocidad de 1050 Kg/h, y simultáneamente el gas de CO_2 se suministró al cristizador continuo T6 para la acidificación hasta que el valor de pH del sistema de reacción fue de hasta 9. La cristalización continua se realizó a una temperatura de 30° C, y el fluido de reacción se mantuvo en el cristizador continuo durante 3 horas. El líquido de cristalización se sometió a separación de sólidos-líquidos centrífuga continua en el primer separador sólidos-líquidos S1 para filtrar el producto de D,L-metionina bruto, y la solución madre de cristalización se preparó para su uso posterior. Se usó un equipo de suministro de sólidos para suministrar producto de D,L-metionina bruto al depurador R4 para agitación en espiral y lavado en la cantidad especificada a una velocidad de 35 Kg/h. Mientras tanto, se suministraron 60 kg/h de agua continuamente al depurador R4 para controlar una temperatura de los materiales en el depurador R4 por debajo de 30° C. El material sólido se mantuvo en el depurador R4 durante 10 minutos. La mezcla sometida a agitación y lavado continuos en el lavador R4 estaba bajo separación de sólidos-líquidos centrífuga continua a través del segundo separador de sólidos-líquidos S2. Se vertió un filtrado de lavado en la solución madre de cristalización, y la torta de filtración de D,L-metionina filtrada se secó con flujo de aire a una temperatura de 130° C bajo la protección de N_2 para obtener 27,8 kg/h de producto de D,L-metionina terminado. La inspección de acuerdo con la DL-Metionina Grado de Alimentación GB-T17810-2009 se realizó para obtener el resultado de que el contenido de metionina era de hasta el 99,3%, y el rendimiento de la reacción molar total basado en 3-metiltilio propionaldehído era de hasta el 93,3%.

La solución madre de cristalización y el filtrado de lavado se suministraron a la columna de descomposición de KHCO_3 T7 a una velocidad de 1106 Kg/h, y se mantuvieron durante 3 horas a una temperatura de 120° C para descomponer el carbonato de hidrógeno de potasio contenido en la solución madre en carbonato de potasio. Mientras tanto, se prepararon 245 Kg/h de agua y 7 Kg/h de alcohol 2-etilhexílico mediante destilación en la parte superior de la columna. El agua destilada se hizo circular al depurador R4 a 60 kg/h para su agitación antes del uso posterior; mientras que los 185 kg/h de agua destilada restantes se usaron en la columna de absorción de CO_2 y NH_3 . Se hizo circular alcohol 2-etilhexílico destilado a la columna de extracción T4 para su uso posterior; mientras que el gas de CO_2 descargado a través de la descomposición se usó para la acidificación y la cristalización en el

cristalizador continuo T6 después de la compresión. La solución de carbonato de potasio que contenía la solución madre descargada del fondo de la columna se enfrió antes de la circulación a la columna de absorción de HCN T1 para la absorción del formonitrilo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar D,L-metionina, que comprende los pasos siguientes:

- 5 (1) preparar fluido de reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea usando soluciones de 3-metiltio propionaldehído, KCN y NH₄HCO₃ como materia prima para la reacción continua en un reactor tubular que se calienta gradualmente;
- 10 (2) descomprimir el fluido de la reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea para separar NH₃ y CO₂ para el suministro a otro reactor tubular para la descomposición y la saponificación para obtener un fluido de la reacción de saponificación;
- 15 (3) eliminar el NH₃ y el CO₂ producidos durante la saponificación mediante la desorción del fluido de saponificación para obtener solución de potasio de D,L-metionina;
- 20 (4) obtener una solución de NH₄HCO₃ pulverizando con agua y la absorción de NH₃ y CO₂ separados en los pasos (2) y (3), y usar directamente la solución de NH₄HCO₃ como un material para la preparación de fluido de la reacción de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea en el paso (1);
- 25 (5) enfriar la solución de potasio de D,L-metionina obtenida en el paso (3), y luego usar un solvente orgánico para la extracción inversa y continua; usar directamente un solvente orgánico reciclado mediante destilación de una capa de solvente orgánico para la extracción inversa y continua; el refinado producido por la destilación siendo tratado como un fluido residual;
- 30 (6) suministrar el agua producida mediante la extracción contra-corriente y continua en el paso (5) a un cristizador continuo, suministrar simultáneamente el gas de CO₂ al cristizador continuo para la acidificación para controlar el valor de pH del fluido de la reacción en el cristizador continuo a 6-9, y luego obtener una mezcla de cristalización;
- 35 (7) separar los sólidos y líquidos en la mezcla de cristalización para obtener el producto de D,L-metionina bruto y una solución madre de cristalización; lavar el producto de D,L-metionina bruto con agua para la separación de sólidos-líquidos para obtener la torta de filtración de D,L-metionina y el filtrado de lavado;
- (8) secar la torta de filtración de D,L-metionina bajo la protección de un gas inerte para obtener el producto de D,L-metionina;
- (9) combinar la solución madre de cristalización y el filtrado de lavado del paso (7) para su suministro a una columna de descomposición para descomponer completamente el KHCO₃ en K₂CO₃ para la liberación del gas de CO₂; el gas de CO₂ liberado sometido a compresión se suministra a un cristizador continuo para la acidificación y la cristalización;
- (10) usar la solución madre que contiene K₂CO₃ obtenida en el paso (9) para la absorción de gas de HCN para preparar una solución de KCN que es el material para la preparación de 5-(β-metiltioetil)glicolilurea en el paso(1) .

2. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** , en el paso (1), una relación molar de 3-metiltio-propionaldehído, KCN y NH₄HCO₃ es 1:1-1.1:2-3;

40 3. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** , en el paso (1), un intervalo de calentamiento gradual es de 50-150° C con un tiempo de reacción de hasta 3-15 minutos.

45 4. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** , en el paso (2), una temperatura para la descomposición y la saponificación es de 140-220° C con un tiempo de hasta 2-15 minutos.

50 5. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en el paso (5), la temperatura de la solución de potasio de D,L-metionina se reduce a 0-40° C antes de usar el equivalente de solvente orgánico a 0,5-2 veces el peso de la solución de potasio de D,L-metionina para extracción inversa y continua.

55 6. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 5, **caracterizado porque**, en el paso (5), el solvente orgánico para la extracción inversa y continua incluye uno o más de tolueno, etilbenceno, dimetilbenceno, alcohol n-butílico, isobutanol, n-pentanol, 2-metil-1-butanol, isoamilol, alcohol sec-amílico, 3-pentanol, alcohol terc-amílico, alcohol n-hexílico, 4-metil-2-pentanol, alcohol 2-etílico, alcohol 2-metil-amílico, heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, alcohol 2-etilhexílico , 2-octanol, octanol, 3,5,5-trimetilhexanol, éter, metil terc-butil éter, isopropil éter, n-propil éter, n-butil éter, isoamil éter, hexil éter, 2-metil tetrahidrofurano, anisol, etoxibenceno, 3-metilanol, etil bencil éter, etilenglicol dietil éter, dietilen dipropil éter y etilenglicol di-butil éter.

60 7. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** , en el paso (6), la temperatura para la cristalización continua es de 0-40° C, mientras que el fluido de reacción se mantiene dentro del cristizador continuo durante 0,5-5 horas.

65 8. El método para preparar D,L-metionina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** , en el paso (9), la temperatura y la presión de la columna de descomposición son de 110-160° C y 0,15-0,8 MPa con un tiempo de reacción de descomposición de hasta 1-4 horas.

Fig. 1

