



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664717 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310587405. 5

(22) 申请日 2013. 11. 19

(71) 申请人 重庆紫光化工股份有限公司
地址 402161 重庆市永川区化工路 426 号

(72) 发明人 吴传隆 秦岭 丁永良 杨帆
朱丽利 郑道敏 姚如杰 任星宇
王用贵

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务
所 11308

代理人 黎昌莉

(51) Int. Cl.

C07C 323/52(2006. 01)

C07C 319/20(2006. 01)

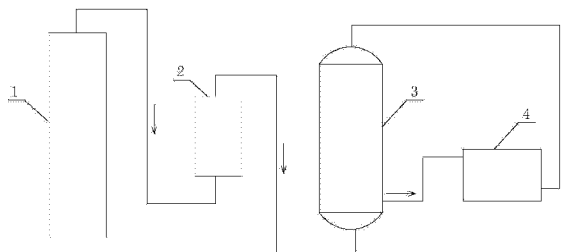
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

廉价的环境友好的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的制备方法

(57) 摘要

本发明针对化工领域,涉及一种廉价的环境友好的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的制备方法。该方法采用安氏法制得氢氰酸混合气与甲硫基丙醛在碱的催化作用下,充分反应得2-羟基-4-甲硫基丁腈体系;2-羟基-4-甲硫基丁腈体系与无机酸作用,水解得2-羟基-4-甲硫基丁酸的反应液,反应液经碱中和,加入甲基叔丁基醚蒸馏除水,剩余物固液分离,滤液再蒸出甲基叔丁基醚,得残留物即为高纯度的2-羟基-4-甲硫基丁酸。该方法制得的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸纯度高、单体含量高,生产操作简单,设备要求低,生产成本低,环境友好,具有很好的工业化生产价值。



1. D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

A、以甲烷、氨气和氧气为原料, 采用安氏法合成原理, 制备得氢氰酸混合气 I ; 所述氢氰酸混合气 I 经脱氨处理得氢氰酸混合气 II ;

B、所述氢氰酸混合气 II 与甲硫基丙醛在碱的催化作用下, 充分反应得 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系;

C、所述 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系在无机酸的存在下进行水解反应, 得到的反应液经碱中和, 得 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸和无机酸盐的混合体系;

D、向所述混合体系中加入甲基叔丁基醚, 再蒸馏除水, 得无机酸盐和 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的甲基叔丁基醚溶液, 分离除去无机酸盐, 得滤液; 所述滤液蒸出甲基叔丁基醚, 得残留物即为高纯度的 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸。

2. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 步骤 A 所述的脱氨处理是将氢氰酸混合气 I 通入质量分数为 75% ~ 90% 的硫酸进行脱氨处理。

3. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 步骤 B 所述的甲硫基丙醛为未经纯化的甲硫基丙醛, 其中含质量分数 94.5% ~ 96% 的甲硫基丙醛、质量分数 3.5% ~ 5.3% 的轻组分和质量分数 0.2% ~ 0.5% 的重组分; 所述轻组分为甲硫醇、甲醇、丙烯醛和水; 所述重组分为甲硫基丙醛的二聚物和三聚物。

4. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸酯的制备方法, 其特征在于: 步骤 B 所述的碱为有机碱和 / 或无机碱; 所述碱的用量为维持反应体系的 pH 为 4.0 ~ 6.5。

5. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸酯的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 B 中, 氢氰酸与甲硫基丙醛的摩尔比为 1:1.0 ~ 1.05, 反应压力为 0.09 ~ 0.5MPa, 反应温度为 30 ~ 80°C。

6. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 步骤 C 所述的碱为碱金属氧化物、氢氧化物、碱金属碳氧化物、液氨或者氨水中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 C 中, 所述的无机酸为硫酸, 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈与硫酸的摩尔比为 1:0.5 ~ 1; 所述 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈先后经过水合反应和水解反应得到 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸; 所述水合反应时, 硫酸的质量分数为 50% ~ 80%, 温度控制在 40 ~ 70°C; 所述水解反应时, 加水稀释硫酸至硫酸的质量分数为 40% ~ 50%, 温度控制在 90 ~ 130°C。

8. 根据权利要求 1 所述的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 D 中, 蒸馏除水的温度控制在 55 ~ 75°C。

9. 利用 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸生产装置制备 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的方法, 其特征在于: 所述生产装置包括氢氰酸合成塔(1)、酸塔(2)、反应釜(3)和分离装置(4), 所述酸塔(2)中盛有质量分数为 75% ~ 90% 的硫酸, 所述反应釜(3)设有压力及温度调节辅助装置, 氢氰酸合成塔(1)的出气口通过管道与酸塔(2)的进气口连通, 酸塔(2)的出气口通过设有节流阀的管道与反应釜(3)连通;

A、以甲烷、氨气和氧气为原料, 采用安氏法合成原理, 通过氢氰酸合成塔(1)制备氢氰酸混合气 I ; 所述氢氰酸混合气 I 通入酸塔(2)脱去氨气和水蒸气, 得氢氰酸混合气 II ;

B、所述氢氰酸混合气 II 在节流阀控制下, 以 250 ~ 350L/min 的速度通入反应釜(3)中的甲硫基丙醛中, 在碱的催化作用下, 充分反应得 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系;

C、剧烈搅拌下,向反应釜(3)中加入硫酸与 2-羟基-4-甲硫基丁腈体系混合,先后经过水合反应和水解反应得到 2-羟基-4-甲硫基丁酸的反应液;所述水合反应时,硫酸的质量分数为 50%~80%,温度控制在 40~70℃;所述水解反应时,加水稀释硫酸至硫酸的质量分数为 40%~50%,温度控制在 90~130℃;得到 2-羟基-4-甲硫基丁酸的反应液经碱中和,得 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸和硫酸盐的混合体系;

D、向所述混合体系中加入甲基叔丁基醚,再蒸馏除水,得硫酸盐和 2-羟基-4-甲硫基丁酸的甲基叔丁基醚溶液,经分离装置(4)分离除去硫酸盐,得滤液;所述滤液返回反应釜(3),蒸出甲基叔丁基醚,得残留物即为高纯度的 2-羟基-4-甲硫基丁酸;所述蒸馏出的水可循环至下次步骤 C 硫酸的稀释;所述蒸出的甲基叔丁基醚可循环至下次步骤 D 的生产。

10. 根据权利要求 12 所述的利用 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸生产装置制备 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的方法,其特征在于:所述反应釜(3)还带有分水器。

廉价的环境友好的 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的制备方法

技术领域

[0001] 本发明针对化工领域,涉及一种廉价的环境友好的 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的制备方法。

背景技术

[0002] 蛋氨酸羟基类似物 (MHA) 又称 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸, 是一种蛋氨酸添加剂。长期以来 2-羟基-4-甲硫基丁酸及其盐已代替甲硫氨酸, 广泛用于动物饲料, 主要用于反刍动物, 用于肉鸡和水产动物也得到了很好的效果。与甲硫氨酸相比, 2-羟基-4-甲硫基丁酸呈液态, 便于饲料生产商的使用。

[0003] D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸主要以水性浓缩液使用时, 除含有其单体, 还具有一定的寡聚物, 主要是二聚体和三聚体。如市售的剂型中, D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸总含量为 88% ~ 90% (重量) 的产品中, 寡聚物总量仅能控制在 20% (重量) 以内。这些寡聚物多以酯或者酸酐的形式存在, 进一步加工制备其他产品时效果差, 影响最终产品质量。如制备 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸钙时, 寡聚物难于与氧化钙或者氢氧化钙反应, 最后吸附在产物表面, 产物干燥困难, 进而影响产物质量。

[0004] 在大多数专利和文献报道中, D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的原料都是采用经过精制的甲硫基丙醛与高纯氢氰酸反应, 制备 2-羟基-4-甲硫基丁腈, 2-羟基-4-甲硫基丁腈再水解制备 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸。主要有以下三个过程:

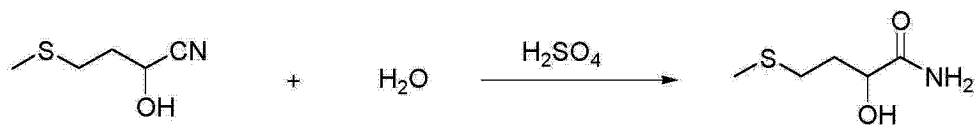
[0005] (1) 精制的 3-甲硫基丙醛 (99% 以上) 与高纯氢氰酸 (99% 以上) 反应生成 2-羟基-4-甲硫基丁腈, 又称 MMP-氰醇或者 MMP-CN, 反应式如下:

[0006]



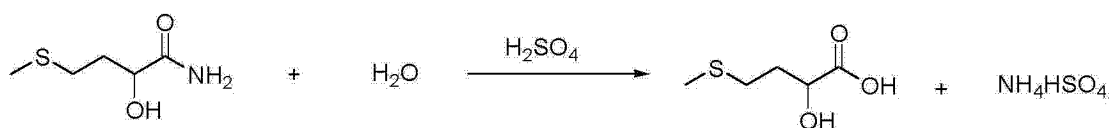
[0007] (2) 得到的 2-羟基-4-甲硫基丁腈与过量的无机酸发生水合反应, 生成中间体 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺, 又称 MHA-酰胺, 反应式如下:

[0008]



[0009] (3) 将 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺补加一定量的水再水解生成 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸, 反应式如下:

[0010]



[0011] 由上述反应可知, 2-羟基-4-甲硫基丁腈是生产 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的重

要中间体,其收率大小及成本投入,对最终生产的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的品质和成本有重要影响。

[0012] 在理论上,2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的制备是已知的,主要包括以下两种方式:

[0013] (1) 甲硫基丙醛在碱的催化下与氢氰酸反应制得;

[0014] (2) 甲硫基丙醛在亚硫酸氢钠作用下与碱金属氰化物反应制得。

[0015] US5756803 公开的方法即为方式(1)制备 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的一种具体方法。该方法使用柠檬酸和氢氧化钠形成的缓冲液作为催化剂,溶液的 pH 控制在 4 左右,催化甲硫基丙醛与氢氰酸反应,获得 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈。其中,氢氰酸过量 2% ~ 5%。缓冲溶液的使用和过量的氢氰酸有利于产品 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的长期保存。获得的 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈通过无机酸水解得到 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸,或者与碳酸氢铵反应,生成 5- (2- 甲硫基乙基) - 乙内酰脲,碳酸钾水解,二氧化碳中和得到 D, L- 蛋氨酸。

[0016] US2745745 公开的方法即为方式(2)制备 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的一种具体方法。获得的 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈,反应结束后需用有机溶剂苯萃取,得到含有 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈苯溶液,干燥、蒸除有机溶剂苯,得到 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈,再与无机酸反应,得到 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸。

[0017] 显然,这些文献报道中,无论采取哪种方式合成 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈,为了获得高收率,都需要较纯的氢氰酸,而且氢氰酸往往是过量的,氢氰酸额外的精馏纯化和过量的使用都会造成成本的增加,这种成本的增加,特别是在工业规模,将会导致巨大的经济损失。再者,如 US2745745 公开的方法,在不适当的催化剂使用下,可能导致氰化过程中副产物的形成,进而为后续纯化和下游生产带来麻烦。

[0018] 另一方面,怎样对制备的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸进行分离纯化,以减少能耗、简化操作,也是降低 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸生产成本的主要方式。

[0019] 专利 CN1069311C 公开了一种 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法,其通过固 / 液分离的方法,克服了以往液 - 液萃取、固 / 液相分离液体蛋氨酸耗费大、废料难以处理的缺点。该方法采用的技术方案为:2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈水解完毕后,加入氨或者氨水中和,混合物经蒸发,直至含水很少或者无水存在,再用丙酮处理含 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸和硫酸铵的剩余物,得到悬浮液,由此悬浮液中分离出固体成分,得到含有 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的丙酮溶液,然后将丙酮自含液体蛋氨酸的溶液中除去,得到液体蛋氨酸。该技术方案存在以下缺点:蒸水过程耗能大;水蒸除后,2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸和硫酸铵非常黏稠,会粘在反应釜的壁上,导致体系的传热和传质不均匀;由于丙酮与水互溶,带有水的丙酮纯化比较困难,丙酮回收利用需要精馏,增加设备的投入。

[0020] 基于上述原因和现有技术,仍然需要进一步对 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法进行改进,以降低生产成本、简化操作。

发明内容

[0021] 有鉴于此,本发明提供一种 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法,该方法操作简单、生产成本低,制得的 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸纯度高、单体含量高。

[0022] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0023] D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的制备方法,包括以下步骤:

[0024] A、以甲烷、氨气和氧气为原料,采用安氏法合成原理,制备得氢氰酸混合气 I ;所述氢氰酸混合气 I 经脱氨处理得氢氰酸混合气 II ;

[0025] B、所述氢氰酸混合气 II 与甲硫基丙醛在碱的催化作用下,充分反应得 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系 ;

[0026] C、所述 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系在无机酸的存在下进行水解反应,得到的反应液经碱中和,得 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸和无机酸盐的混合体系 ;

[0027] D、向所述混合体系中加入甲基叔丁基醚,再蒸馏除水,得无机酸盐和 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的甲基叔丁基醚溶液,分离除去无机酸盐,得滤液 ;所述滤液蒸出甲基叔丁基醚,得残留物即为高纯度的 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸。

[0028] 所述的安氏法(Andrussow 法)是 20 世纪 50 年代完成的工业生产方法,是生产氢氰酸的主要方法。它采用的主要原料有甲烷、氨气和氧气,故又叫甲烷氨氧化法。该法是在常压、1000℃ 以上的条件下,将原料混合气通入由铂、铑合金催化剂铂和铑制成的丝网,或由铂铑合金制成的丝网状催化剂床,进行的氨氧化反应,其反应式为 $2\text{CH}_4+2\text{NH}_3+3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN}+6\text{H}_2\text{O}$ 。目前,该项技术已非常成熟,有专门的氢氰酸合成塔用于氢氰酸气体的制备。

[0029] 所述的脱氨处理是指将安氏法制备的氢氰酸混合气 I 通入酸中,脱去氨气的操作。所述的酸起的主要作用是吸收氨气和水蒸气,因此优选硫酸,进一步优选质量分数为 75% ~ 90% 的硫酸。本发明经脱氨处理前后的氢氰酸混合气均可用于 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的制备,只是经脱氨处理后的氢氰酸混合气 II 性质更优。在工业上,可设置专门的酸塔用于脱氨处理。

[0030] 进一步,所述氢氰酸混合气 I 优选由以下质量百分数的组分组成:氢氰酸气体 8.8%±2%,水蒸气 3.9%±2%,氨气 1.6%±2%,氢气 1.1%±2%,氮气 76.0%±2%,氧气 1.5%±2%,一氧化碳 5.6%±2%,二氧化碳 1.1%±2%,甲烷 0.4%±2%。所述氢氰酸混合气 II 优选由以下质量百分数的组分组成:氢氰酸气体 9.4%±2%,氢气 1.6%±2%,氮气 79.4%±2%,氧气 1.7%±2%,一氧化碳 5.8%±2%,二氧化碳 1.5%±2%,甲烷 0.6%±2%。

[0031] 所述的氢氰酸混合气 II 特别适合作为制备 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的原料。其反应除制得 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈外,反应液中还含有残余质量分数为 0.05% ~ 0.5% 的氢氰酸和 2% ~ 5% 的水,正因为残余氢氰酸和水的存在,该体系(即 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈连同反应液一起)可长期存放而不分解。2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的反应体系还可进一步用酸调至 pH 为 2 ~ 4 进行存放,这样,即使在常温下仍然保持较长的稳定性。所述调节 pH 的酸可为硫酸、磷酸等,质量分数优选 85%。2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈体系无需进行任何分离纯化,即可直接用于 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的生产。

[0032] 进一步,所述的甲硫基丙醛为未经纯化的甲硫基丙醛,其中含质量分数 94.5% ~ 96% 的甲硫基丙醛、质量分数 3.5% ~ 5.3% 的轻组分和质量分数 0.2% ~ 0.5% 的重组分;所述轻组分为甲硫醇、甲醇、丙烯醛和水;所述重组分为甲硫基丙醛的二聚物和三聚物。

[0033] 步骤 B 是在碱催化下的亲核加成反应。所述起催化作用的碱为有机碱和 / 或无机碱;所述起催化作用的碱的用量为维持反应体系的 pH 为 4.0 ~ 6.5,优选 pH 为 5.0 ~ 5.5。所述有机碱优选低分子量的胺化合物,进一步优选 3 ~ 20 个碳原子的胺类化合物,该类化合物能够与甲硫基丙醛任意比混合,有利于加快反应速度。所述 3 ~ 20 个碳原子的胺类化

合物包括三乙胺、三异丙醇胺、N, N-二甲基苯胺、咪唑、甲基吡啶、吡啶等,使用其中的一种或多种都可以,特别优选三乙胺和 / 或吡啶。所述无机碱为金属氢氧化物、金属氰化物、金属碳酸盐和金属碳酸氢盐中的一种或多种,或者为氨气。所述金属氢氧化化物,如氢氧化钠或者氢氧化钾;金属氰化物,如氰化钠或者氰化钾;金属碳酸盐,如碳酸钠或者碳酸钾;金属碳酸氢盐,如碳酸氢钠或者碳酸氢钾。单独一种无机碱或者混合碱都可以。

[0034] 进一步,所述起催化作用的碱中还加入酸,形成酸和碱的混合物或缓冲液;所述酸包括无机酸和有机酸。酸的加入或缓冲液的形成,可使反应体系维持在更加稳定的 pH 值范围内。所述有机酸为醋酸、甲酸、柠檬酸、苯磺酸、三氟甲磺酸等中的一种;所述无机酸为硫酸或磷酸。形成的缓冲液如:柠檬酸钠-氢氧化钠缓冲液、琥珀酸钠-氢氧化钠缓冲液、醋酸-氢氧化钠缓冲液等,优选柠檬酸-氢氧化钠缓冲液。

[0035] 所述步骤 B 中,氢氰酸与甲硫基丙醛的摩尔比为 1:1.0 ~ 1.05;反应压力为 0.09 ~ 0.5MPa,即在负压到正压的环境都能进行反应,出于设备要求和反应效率的综合考虑,优选 0.1 ~ 0.3MPa,更优选 0.1 ~ 0.15MPa;反应温度为 30 ~ 80°C,优选 35 ~ 60°C,更优选 40 ~ 45°C。

[0036] 步骤 C 中,所述的无机酸包括硫酸、浓盐酸、磷酸等,优选硫酸。所述的碱为碱金属氧化物、氢氧化物、碱金属碳氧化物、液氨或者氨水中的一种或多种。所述氢氧化物如氢氧化钠、氢氧化钾等;碱金属碳氧化物如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等。本发明出于后续纯化的考虑,优选弱碱性的氨水、液氨或氨气,中和同时不会额外引入其他盐类。中和时碱的用量取决于无机酸,如为硫酸和氨水时,氨水的用量为使硫酸或者硫酸氢铵完全中和为硫酸铵为准。中和温度为 40 ~ 70°C,优选 50 ~ 60°C。

[0037] 进一步,当无机酸为硫酸时,2-羟基-4-甲硫基丁腈与硫酸的摩尔比为 1:0.5 ~ 1,优选摩尔比为 1:0.7 ~ 1;所述 2-羟基-4-甲硫基丁腈先后经过水合反应和水解反应得到 2-羟基-4-甲硫基丁酸。所述水合反应时,硫酸的质量分数为 50% ~ 80%,优选质量分数为 65% ~ 75%;温度控制在 40 ~ 70°C,优选温度为 50 ~ 65°C。所述水解反应时,加水稀释硫酸至硫酸的质量分数为 40% ~ 50%,优选稀释至 45% ~ 50%;温度控制在 90 ~ 130°C,优选 100 ~ 110°C。水解反应时,将硫酸的浓度稀释至水解反应所需的浓度后,最好在 30 分钟内将温度升至水解反应所需的温度,可有效避免中间副产物的产生。所述稀释硫酸所用的水第一次为新鲜水,后次可用步骤 D 中蒸馏的冷凝水。可用 HPLC 等方法监测反应的原料及产物变化情况,直到反应完全即停止反应。在上述硫酸浓度及温度条件中,水合反应时间为 0.5 ~ 2h,优选反应时间为 1 ~ 2h;水解反应时间为 2 ~ 4h,优选 2.5 ~ 3h。

[0038] 所述步骤 D 中,加入的甲基叔丁基醚与 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸和无机酸盐的混合体系形成低沸点的水液共沸体系,仅需较低温度即能进行蒸馏除水,减少能耗和缩短蒸水时间,而甲基叔丁基醚又起到 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸萃取和无机酸盐析晶体的作用。另外,蒸发体系中甲基叔丁基醚的存在,能减弱料液的黏度,减少 D, L-2-羟基-4-甲硫基丁酸和无机酸盐在反应釜壁面上的附着,防止体系传热和传质的不均匀;甲基叔丁基醚与水不互溶,蒸水同时蒸出的甲基叔丁基醚无需经过精馏,静止分离水相即可返回体系,循环利用。进一步,所述蒸馏除水的温度控制在 55 ~ 75°C,优选 60 ~ 70°C。甲基叔丁基醚的加入量以至少使其能够完全将蒸发体系中的水带出为限。低沸点蒸馏除水效率高、能耗低,还能有效减少副反应的发生。

[0039] 步骤D操作完成后,获得的残留物D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸,经含量分析,补加水稀释至商品级含量即可出售。分离的副产物硫酸铵经过烘干得到白色、高纯度的硫酸铵,可以用于农业。

[0040] 本发明的另一目的在于提供一种利用D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸生产装置制备D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的方法,该方法操作简单、设备简单、生产成本低、无废水废渣排放,制得的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸纯度高、单体含量高,廉价而环境友好,具有很好的工业化生产价值。

[0041] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0042] 利用D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸生产装置制备D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的方法,所述生产装置包括氢氰酸合成塔、酸塔、反应釜和分离装置,所述酸塔中盛有质量分数为75%~90%的硫酸,所述反应釜设有压力及温度调节辅助装置,氢氰酸合成塔的出气口通过管道与酸塔的进气口连通,酸塔的出气口通过设有节流阀的管道与反应釜连通;

[0043] A、以甲烷、氨气和氧气为原料,采用安氏法合成原理,通过氢氰酸合成塔制备氢氰酸混合气I;所述氢氰酸混合气I通入酸塔脱去氨气和水蒸气,得氢氰酸混合气II;

[0044] B、所述氢氰酸混合气II在节流阀控制下,以250~350L/min的速度通入反应釜中的甲硫基丙醛中,在碱的催化作用下,充分反应得2-羟基-4-甲硫基丁腈体系;

[0045] C、剧烈搅拌下,向反应釜中加入硫酸与2-羟基-4-甲硫基丁腈体系混合,先后经过水合反应和水解反应得到2-羟基-4-甲硫基丁酸的反应液;所述水合反应时,硫酸的质量分数为50%~80%,温度控制在40~70℃;所述水解反应时,加水稀释硫酸至硫酸的质量分数为40%~50%,温度控制在90~130℃;得到2-羟基-4-甲硫基丁酸的反应液经碱中和,得D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸和硫酸盐的混合体系;

[0046] D、向所述混合体系中加入甲基叔丁基醚,再蒸馏除水,得硫酸盐和2-羟基-4-甲硫基丁酸的甲基叔丁基醚溶液,经分离装置分离除去硫酸盐,得滤液;所述滤液返回反应釜,蒸出甲基叔丁基醚,得残留物即为高纯度的2-羟基-4-甲硫基丁酸;所述蒸馏出的水可循环至下次步骤C硫酸的稀释;所述蒸出的甲基叔丁基醚可循环至下次步骤D的生产。

[0047] 进一步,所述反应釜还带有分水器。在除水过程中,蒸出的甲基叔丁基醚通过分水器达到油水分离,有机相甲基叔丁基醚回到蒸水系统中,分离出的水循环套用至硫酸稀释。

[0048] 所述步骤C中,硫酸与2-羟基-4-甲硫基丁腈体系混合时,加入的先后顺序并不影响反应的进行,但出于硫酸稀释放热的考虑,为防止爆沸,优选向硫酸中滴加2-羟基-4-甲硫基丁腈。

[0049] 所述分离装置可为离心机、抽滤器、甩虑机等。其中,所述反应釜具备合成、水解、中和、结晶和蒸馏的功能,还相应配备有冷却、加热、增压等辅助设备,但是本发明所使用的反应釜并不限于此,另外还可单独设置水解反应釜、蒸馏釜等设备以完成相应的功能。第一发明方法中优化的反应条件,也适用本部分带生产装置的方法。

[0050] 本发明的有益技术效果是:

[0051] (1)采用安氏法制备的氢氰酸混合气和未经纯化的甲硫基丙醛,原料无需精馏纯化,节约生产时间,提高了生产效率,还降低了生产成本;制备得到的2-羟基-4-甲硫基丁腈体系,性质稳定,可长期存放,更有利于后续2-羟基-4-甲硫基丁酸的生产。

[0052] (2)获得的2-羟基-4-甲硫基丁腈体系无需分离纯化就可直接用于2-羟基-4-甲

硫基丁酸的制备,且获得的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸纯度高、单体含量高,涉及的设备简单、能耗低,可控性强,廉价而环境友好,具有很好的工业化生产价值。

[0053] (3) 分离纯化过程中加入有机溶剂甲基叔丁基醚形成低沸点的水液共沸体系,不仅提高了蒸水速度,而且降低了能耗;在蒸水的过程中,采用分水器设备,不仅仅分离出水,而且蒸出冷凝的甲基叔丁基醚可以自动循环至蒸水系统中,降低了有机溶剂的使用量,而且甲基叔丁基醚可以循环套用,无需精馏纯化。

[0054] (4) 整个生产工艺中回收的冷凝水可循环套用至硫酸的稀释;副产物硫酸盐的纯度高,可用于农业。

[0055] 综上,本发明利用未经纯化的甲硫基丙醛和氢氰酸混合气代替经过精馏的甲硫基代丙醛和高纯氢氰酸液体,不仅得到D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的品质与用经精馏得到的甲硫基丙醛与高纯氢氰酸液体反应得到的D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的品质相当,而且具有生产操作简单、设备要求低、生产成本低、环境友好等特点,具有很好的工业化生产价值。

附图说明

[0056] 图1为D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的生产装置结构示意图。

具体实施方式

[0057] 以下将参照附图,对本发明的优选实施例进行详细描述。优选实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规条件进行。

[0058] 实施例1

[0059] 对从氢氰酸合成塔出来的氢氰酸混合气I进行检测,氢氰酸混合气I的组成为:氢氰酸气体8.87%,水蒸气3.88%,氨气1.64%,氢气1.13%,氮气76.01%,氧气1.48%,一氧化碳5.67%,二氧化碳1.13%,甲烷0.39%。

[0060] 氢氰酸混合气I经过75%的硫酸塔吸收混合气中的氨气及其水蒸气后,得到的氢氰酸混合气II的组成为:氢氰酸气体9.35%,氢气1.57%,氮气79.44%,氧气1.71%,一氧化碳5.79%,二氧化碳1.50%,甲烷0.64%。

[0061] 实施例2

[0062] 将氢氰酸混合气II通入223.3g质量分数为94.5%的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有3.3g吡啶。常压下反应,控制反应温度为45℃,通气速度为300L/min,尾气用氢氧化钠吸收,用HPLC监测甲硫基丙醛的残余量。当甲硫基丙醛残余量小于0.2%时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体270.64g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为98%,氢氰酸残余0.5%。将得到的2-羟基-4-甲硫基丁腈连同反应液一起(即2-羟基-4-甲硫基丁腈体系)均分成两份。向其中的一份加入8.5g水,在3℃条件下保存120天,未见分解;另一份向其中加入8.5g水,然后用85%的硫酸酸化至pH为3,在20℃条件下保存120天,2-羟基-4-甲硫基丁腈分解率为0.1%。

[0063] 实施例3

[0064] 将氢氰酸混合气II通入223.3g质量分数为94.5%的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有2.2g吡啶和10g的水。在0.15MPa下,控制反应温度为42℃,通气速度为280L/min,尾气用氢氧化钠吸收,用HPLC监测甲硫基丙醛的残余量。当甲硫基丙醛残余量小于0.5%

时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 279.54g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 98%,氢氰酸残余 0.07%。

[0065] 实施例 4

[0066] 将氢氰酸混合气 II 通入 247.2g 质量分数为 94.5% 的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有 2.2g 吡啶和 15g 的水。在 0.5MPa 下,控制反应温度为 45℃,通气速度为 280L/min,尾气用氢氧化钠吸收,用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量。当甲硫基丙醛残余量小于 0.2% 时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 294.54g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 98%,氢氰酸残余 0.07%。

[0067] 实施例 5

[0068] 将氢氰酸混合气 II 通入 227.3g 质量分数为 94.5% 的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有 3.3g 吡啶和 4g 的水。在 0.09MPa 下,控制反应温度为 80℃,通气速度为 350L/min,尾气进行焚烧处理,焚烧温度高于 1000℃。用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量,当甲硫基丙醛残余量小于 0.2% 时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 277.4g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 97%,氢氰酸残余 0.06%,水分含量 2%。

[0069] 实施例 6

[0070] 将氢氰酸混合气 II 通入 237.3g 质量分数为 94.5% 的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有 8.5g 水,向混合体系中加入一定量的催化剂碳酸钠,在通入氢氰酸混合气过程中保持体系的 pH 为 5.5。在 0.5MPa 下,控制反应温度为 30℃,通气速度为 350L/min,尾气进行焚烧处理,焚烧温度高于 1000℃。用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量,当甲硫基丙醛残余量小于 0.2% 时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 287.4g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 96%,氢氰酸残余 0.06%,水分含量 3%。

[0071] 实施例 7

[0072] 将氢氰酸混合气 II 通入 233.3g 质量分数为 94.5% 的甲硫基丙醛中,甲硫基丙醛中含有 8.5g 水,向混合体系中加入一定量的催化剂三乙胺,在通入氢氰酸混合气过程中保持体系的 pH 为 5.5。常压下反应,控制反应温度为 40℃,通气速度为 350L/min,尾气进行焚烧处理,焚烧温度高于 1000℃。用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量,当甲硫基丙醛残余量小于 0.2% 时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 287.4g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 96%,氢氰酸残余 0.06%,水分含量 3%。

[0073] 实施例 8

[0074] 将氢氰酸混合气 II 通入 223.3g 质量分数为 94.5% 的甲硫基丙醛中,向混合体系中加入一定量的氢氧化钠和柠檬酸形成的缓冲液,在通入氢氰酸混合气过程中保持体系的 pH 为 5.0。常压下反应,控制反应温度为 45℃,通气速度为 350L/min,尾气进行焚烧处理,焚烧温度高于 1000℃。用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量,当甲硫基丙醛残余量小于 0.5% 时,为反应终点,即可停止通入。共得淡黄色液体 287.4g,2-羟基-4-甲硫基丁腈的含量为 97%,氢氰酸残余 0.06%,水分含量 2%。

[0075] 实施例 9

[0076] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入 219.8g 质量分数为 70% 的硫酸(1.57mol),于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 3 合成的 2-羟基-4-甲硫基丁腈 279.54g,控制反应温度在 50℃。滴加完毕,于 65℃ 下再反应 40 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁

腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后用 115g 水稀释反应内容物,使硫酸的浓度由原来的 70% 稀释至 46% (不计有机部分),加热至 100℃ 并搅拌 180 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应液用 71.3g 浓氨水(质量分数 25%)处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转入带有分水器的蒸馏器中,向混合物料中加入 700g 的甲基叔丁基醚,加热至 65℃,在分水器中,水相直接回收冷凝水,有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中,不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐,用 100g 甲基叔丁基醚洗涤,干燥得到 208g 质量分数为 99.5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液,蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产),得黄色油状剩余物 326.9g,为淡黄色,D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的含量为 95%,其中单体含量为 80%,二聚体和多聚体为 15%,水分含量为 5%。D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸收率为 99% (以 3-甲硫基丙醛计)。

[0077] 实施例 10

[0078] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入 231g 质量分数为 65% 的硫酸(1.53mol),于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 4 合成的 2-羟基-4-甲硫基丁腈 294.54g,控制反应温度在 50℃。滴加完毕,于 50℃ 下再反应 60 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后用 102.7g 水稀释反应内容物,使其硫酸的浓度由原来的 65% 稀释至 45% (不计有机部分),加热至 90℃ 并搅拌 200 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应液用 58g 浓氨水(质量分数 25%)处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转入带有分水器的蒸馏器中,向混合物料中加入 700g 的甲基叔丁基醚,加热至 55℃,在分水器中,水相直接回收冷凝水,有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中,不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐,用 100g 甲基叔丁基醚洗涤,干燥得到 203.0g 质量分数为 99.5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液,蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产),得黄色油状剩余物 355.7g,为淡黄色,D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的含量为 92%,其中单体含量为 80%,二聚体和多聚体为 12%,水分含量为 8%。D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸收率为 99% (以 3-甲硫基丙醛计)。

[0079] 实施例 11

[0080] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入 201g 质量分数为 75% 的硫酸(1.54mol),于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 5 合成的 2-羟基-4-甲硫基丁腈 277.4g,控制反应温度在 50℃。滴加完毕,于 40℃ 下再反应 100 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后用 141.6g 水稀释反应内容物,使其硫酸的浓度由原来的 75% 稀释至 44% (不计有机部分)左右,加热至 110℃ 并搅拌 150 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应液用 69.5g 浓氨水(质量分数 25%)处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转

入带有分水器的蒸馏器中,向混合物料中加入 650g 的甲基叔丁基醚,加热至 60℃,在分水器中,水相直接回收冷凝水,有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中,不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐,用 120g 甲基叔丁基醚洗涤,干燥得到 204.7g 质量分数为 99.5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液,蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产),得黄色的油状剩余物 317.7g,为淡黄色,D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的含量为 96%,其中单体含量为 79%,二聚体和多聚体为 17%,水分含量为 4%。D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的收率为 99% (以 3-甲硫基丙醛计)。

[0081] 实施例 12

[0082] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入 221.2g 质量分数为 80% 的硫酸(1.81mol),于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 6 合成的 2-羟基-4-甲硫基丁腈 287.4g,控制反应温度在 50℃。滴加完毕,于 50℃ 下再反应 40 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后用 163.5g 水稀释反应内容物,使其硫酸的浓度由原来的 80% 稀释至 46% (不计有机部分)左右,加热至 100℃ 并搅拌 180 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应液用 103g 浓氨水(质量分数 25%) 处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转入带有分水器的蒸馏器中,向混合物料中加入 750g 的甲基叔丁基醚,加热至 70℃,在分水器中,水相直接回收冷凝水,有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中,不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐,用 100g 甲基叔丁基醚洗涤,干燥得到 240.1g 质量分数为 99.5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液,蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产),得黄色油状剩余物 325.1g,为淡黄色,D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的含量为 96%,其中单体含量为 82%,二聚体和多聚体为 14%,水分含量为 4%。D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的收率为 99% (以 3-甲硫基丙醛计)。

[0083] 实施例 13

[0084] 将实施例 9 得到的回收冷凝水用于稀释 98% 的硫酸。在反应器中,加入 63.2g 的实施例回收的冷凝水,然后慢慢滴加 158g 的 98% 浓硫酸,配制成 70% 的硫酸 221.2g。

[0085] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入上述得到的 221.2g 质量分数为 70% 的硫酸(1.58mol),于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 7 合成的 2-羟基-4-甲硫基丁腈 287.4g,控制反应温度在 50℃。滴加完毕,于 50℃ 下再反应 40 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后实施例 9 得到的回收冷凝水 115.4g 稀释反应内容物,使其硫酸的浓度由原来的 70% 稀释至 46% (不计有机部分)左右,加热至 120℃ 并搅拌 150 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应液用 71.7g 浓氨水(质量分数 25%) 处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转入带有分水器的蒸馏器中,向混合物料中加入实施例 9 回收的甲基叔丁基醚(差的量用新的甲基叔丁基醚补足) 750g,加热至 75℃,在分水器中,水相直接回收冷凝水,有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的

冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中, 不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐, 用 100g 甲基叔丁基醚洗涤, 干燥得到 209. 6g 质量分数为 99. 5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液, 蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产), 得黄色油状剩余物 325. 1g, 为淡黄色, D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的含量为 96%, 其中单体含量为 80%, 二聚体和多聚体为 16%, 水分含量为 4%。D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的收率为 99% (以 3- 甲硫基丙醛计)。

[0086] 实施例 14

[0087] 将实施例 13 得到的回收冷凝水用于稀释 98% 的硫酸。在反应器中, 加入 63. 9g 的实施例回收的冷凝水, 然后慢慢滴加 159. 6g 的 98% 浓硫酸, 配制成 70% 的硫酸 223. 5g。

[0088] 剧烈搅拌下于 50℃ 下在反应器中加入上述得到的 223. 5g 质量分数为 70% 的硫酸(1. 60mol), 于此温度和剧烈搅拌和冷却下加入实施例 8 合成的 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈 287. 4g, 控制反应温度在 50℃。滴加完毕, 于 50℃ 下再反应 40 分钟, 用 HPLC 监控 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的残留量, 当 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈完全转变成 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酰胺为反应终点, 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后实施例 13 得到的回收冷凝水 116. 4g 稀释反应内容物, 使其硫酸的浓度由原来的 70% 稀释至 46% (不计有机部分) 左右, 加热至 100℃ 并搅拌 180 分钟, 用 HPLC 监测 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酰胺完全水解成 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸。得到的反应液用 73. 9g 浓氨水(质量分数 25%) 处理, 将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后将混合物料转入带有分水器的蒸馏器中, 向混合物料中加入实施例 13 回收的甲基叔丁基醚(差的量用新的甲基叔丁基醚补足) 750g, 加热至 65℃, 在分水器中, 水相直接回收冷凝水, 有机相回到蒸馏器中继续蒸馏带水, 直至无水蒸出, 收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中, 不溶性的硫酸铵以结晶形式析出。滤集盐, 用 100g 甲基叔丁基醚洗涤, 干燥得到 211. 8g 质量分数为 99. 5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液, 蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产), 得黄色油状剩余物 329. 2g, 为淡黄色, D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的含量为 96%, 其中单体含量为 81%, 二聚体和多聚体为 15%, 水分含量为 4%。D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸的收率为 99% (以 3- 甲硫基丙醛计)。

[0089] 实施例 15

[0090] 如图 1 所示, D, L-2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸生产装置包括氢氰酸合成塔 1、酸塔 2、反应釜 3 和分离装置 4- 压滤机, 所述酸塔 2 中盛有质量分数为 75% ~ 90% 的硫酸; 所述反应釜 3 设有压力及温度调节辅助装置, 且带有分水器设备; 氢氰酸合成塔 1 的出气口通过管道与酸塔 2 的进气口连通, 酸塔 2 的出气口通过设有节流阀的管道与反应釜 3 连通。

[0091] 按照安氏法合成氢氰酸要求, 向氢氰酸合成塔 1 送入原料, 反应得氢氰酸混合气 I, 氢氰酸混合气 I 通入酸塔 2 脱去氨气和水蒸气, 得氢氰酸混合气 II。氢氰酸混合气 II 在节流阀控制下, 以 280L/min 的速度通入反应釜 3 中 223. 3kg 质量分数为 94. 5% 的甲硫基丙醛中, 甲硫基丙醛中含有 2. 2kg 吡啶和 10kg 水。在 0. 15MPa 下, 控制反应温度为 42℃, 尾气用氢氧化钠吸收, 用 HPLC 监测甲硫基丙醛的残余量。当甲硫基丙醛残余量小于 0. 5% 时, 为反应终点, 即可停止通入。共得淡黄色液体 278. 96kg, 2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈的含量为 98%, 氢氰酸残余 0. 08%。

[0092] 剧烈搅拌下于 50℃ 向反应釜 3 中加入 219. 8kg 质量分数为 70% 的硫酸, 加入同时,

进行冷却,温度控制在 50℃。加入完毕,于 65℃再反应 40 分钟,用 HPLC 监控 2-羟基-4-甲硫基丁腈的残留量,当 2-羟基-4-甲硫基丁腈完全转变成 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺为反应终点,2-羟基-4-甲硫基丁腈的转化率在 99% 以上。然后用 115kg 水稀释反应内容物,使硫酸的浓度由原来的 70% 稀释至 46% (不计有机部分),加热至 100℃并搅拌 180 分钟,用 HPLC 监测 2-羟基-4-甲硫基丁酰胺完全水解成 2-羟基-4-甲硫基丁酸。得到的反应溶液用 71.3kg 浓氨水(25%)处理,将酸性的硫酸氢铵转变成中性的硫酸铵。然后向混合物料中加入 700kg 甲基叔丁基醚,加热至 65℃进行蒸馏,在分水器中,水相直接回收冷凝水,甲基叔丁基醚回到反应釜 3 中继续蒸馏带水,直至无水蒸出,收集的冷凝水可循环至硫酸的稀释用水。此时 D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸在甲基叔丁基醚溶液中,不溶性的硫酸铵以结晶形式析出,经分离装置 4 分离滤集硫酸铵,用 100kg 甲基叔丁基醚洗涤,干燥得到 208kg 质量分数为 99.5% 的硫酸铵。合并甲基叔丁基醚滤液返回反应釜 3 中,蒸出溶剂甲基叔丁基醚(可循环至下次生产),得黄色油状剩余物 326.5kg,为淡黄色,D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸的含量为 95%,其中单体含量为 79%,二聚体和多聚体为 16%,水分含量为 5%。D,L-2-羟基-4-甲硫基丁酸收率为 99% (以 3-甲硫基丙醛计)。

[0093] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

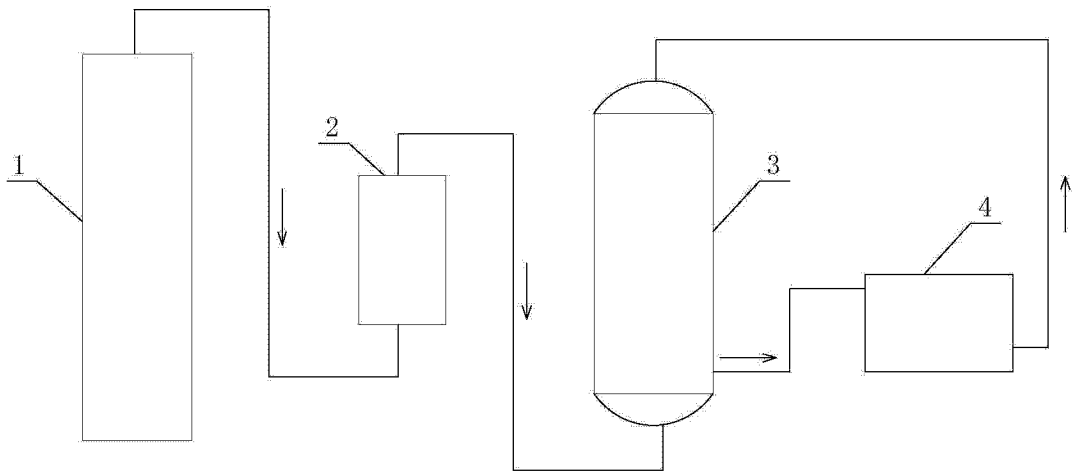


图 1