

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	10 A I
	452.377	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
	14-10-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
75 31163	10 de octubre de 1975	Francesa
76 28786	24 de septiembre de 1976	Francesa.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e07c	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la preparaci3n de α -amino- γ -metilmercapto-butironitrilo.

71 SOLICITANTE (ES)
Produits Chimiques du Bearn.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
24, Avenue des Lilas, 64000 PAU, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Yves Labat, Aristide Boy., los dos Ing.-

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don Jaime Gom3z-Acebo y Modet.-

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de α -amino- γ -metilmercaptobutironitrilo y en particular a su fabricación en continuo.

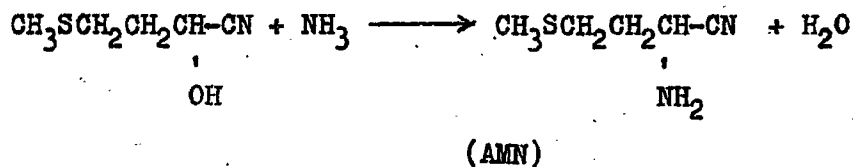
5. El α -amino- γ -mertilmercaptobutironitrilo que a continuación será designado por la abreviación "AMN" es un intermediario importante en uno de los procedimientos industriales para la producción de la metionina. Esta última, es decir el ácido aminado:



es cada vez más empleado actualmente, en particular en la alimentación de animales domésticos tales como bovinos y animales de corral; hay por tanto interés en poder fabricar este compuesto de la forma más económica y práctica posible. Uno de los procedimientos principales utilizados actualmente comprende en uno de los estadios operatorios la aminación de la cianhidrina del β -metilmercaptopropionaldehído (α -hidroxi- γ -mercaptobutironitrilo) designada por "cianhidrina" a continuación de la descripción según la reacción:

15.

20.



25. La metionina se produce por hidrólisis de AMN obtenido por la reacción (1). La cianhidrina de partida puede proceder de diferentes procedimientos por ejemplo por reacción del metilmercaptan y de la acroleína y cianuración del metilmercaptopropionaldehído formado (que es designado a continuación con la abreviación MMP) según el método bien conocido o bien

30.

por reacción de ácido cianhídrico y acroleína, seguida de la acción del metilmercaptan sobre el nitrilo obtenido o bien incluso reacción simultánea de los tres compuestos: ácido cianhídrico, acroleína, metilmercaptan.

5. La aminación de la cianhidrina, es decir de α -hidroxixi- γ -metilmercaptobutironitrilo según la reacción (1) era efectuada hasta ahora por acción del amoniaco anhidro en gran exceso, lo que implicaba el trabajo a presiones bastante elevadas. Como se puede ver por ejemplo según la descripción de este procedimiento que se encuentra en USP 2.485.236, era preciso prácticamente trabajar a presiones de 10 a 100 bares generalmente hacia los 40 bares, para realizar la reacción en menos de media hora; en efecto, a temperaturas inferiores a 80°C la reacción es lenta; era preciso operar hacia los 80 a 90°C para tener una reacción completa en 15 a 20 minutos; pero entonces, la presión del amoniaco es del orden de 40 a 50 bares. En estas condiciones, era muy difícil conducir la reacción en continuo. Por otra parte, en estas condiciones operatorias de tiempo y temperatura, el producto obtenido tiene tendencia a colorearse como consecuencia de la formación de productos secundarios que proceden de reacciones de polimerización de HCN y del MMP.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Igualmente se conocen procedimientos de preparación del AMN que consisten en hacer reaccionar en el mismo reactor simultáneamente, el MMP, el ácido cianhídrico, el amoniaco (en forma de CNNH_4), o bien el MMP con el cianuro de amonio, el cloruro de amonio y el amoniaco, mientras que el procedimiento según la invención consiste en preparar en primer lugar la cianhidrina, y después en aminorar esta cianhidrina con amoniaco.

30. Estos últimos procedimientos del arte anterior no

5. permiten trabajar a temperaturas superiores a 40-45°C, lo que lleva el tiempo de estancia en los reactores a 1 h 30 mn aproximadamente para obtener una conversión satisfactoria. Si se trabajaba a temperaturas más elevadas a fin de disminuir este tiempo de estancia, el producto reaccional contenía una proporción importante de productos coloreados que corresponde a polímeros de los diferentes productos reaccionales.

10. La presente invención aporta unas mejoras que permiten efectuar la aminación según la reacción (1) con tan excelentes rendimientos, pero a presiones mucho más pequeñas y con cantidades de amoníaco mucho menos importantes que las utilizadas en el arte anterior; permite la realización fácil del procedimiento en continuo, sin ninguna alteración ni coloración anormal del producto acabado. En efecto, permite trabajar con tiempos de reacción cortos, condición primordial para que los productos en presencia no evolucionen.

15. La invención resulta de la comprobación sorprendente de que la aminación de la cianhidrina puede realizarse en excelentes condiciones, si se sustituye el amoníaco anhidro por amoníaco acuoso concentrado a presión relativamente baja. La presencia de una cierta cantidad de agua en el medio reaccional no molesta puesto que este agua es necesaria para la reacción de hidrólisis del aminonitrilo que sigue la reacción de preparación del AMN; por otro lado, este agua asegura la homogeneidad del medio reaccional, facilitando así los problemas de agitación que se plantean en otros procedimientos. Por este motivo, se puede operar en un reactor tubular tipo pistón. La presión es del orden de 1 a 10 bares, y preferentemente de 4 a 8 bares.

20. La mejora según la presente invención consiste por

25.

30.

tanto en calentar α -hidroxi- γ -metilmercaptobutironitrilo (o cianhidrina de MMP) con un exceso de NH_3 , en presencia de H_2O a una temperatura superior a 40°C , preferentemente del orden de 50 a 100°C y mejor todavía entre 60 y 90°C .

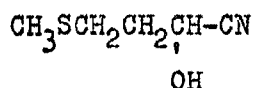
5. Según una realización preferida de la invención, la proporción molar de NH_3 presente es de 2 a 10 moles por mol de cianhidrina puesta en práctica, o mejor 4 a 7 y no 30 o más como en el arte anterior. La cantidad de agua puede ser de 1 a 3 moles por mol NH_3 , situándose las proporciones preferidas entre 1,3 y 2 H_2O por mol NH_3 . La relación H_2O /cianhidrina es de 4 a 20, preferentemente 5 a 16.

10. Cuando las proporciones preferidas anteriores son empleadas a una temperatura de 80° a 90°C , la presión del sistema no es más que de 3 a 5 bares aproximadamente. En estas
15. condiciones, es muy fácil ejecutar la reacción (1) de forma perfectamente continua, a escala industrial: basta introducir en puntos determinados los reactivos en un reactor tubular de tipo pistón, a la temperatura deseada, siendo el tiempo de estancia de la mezcla en la zona de esta temperatura, por ejemplo,
20. de 1 a 30 minutos, y mejor de 2 a 25 minutos, para recoger a la salida del tubo, una solución de AMN que basta entonces tratar de la forma conocida; el tiempo de estancia de los reactivos en los ejemplos que siguen es el tiempo de estancia aparente calculado teniendo en cuenta el caudal que entra de reactivos
25. líquidos a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Los ejemplos, no limitativos, que siguen ilustran la invención.

EJEMPLOS 1 a 11

30. Mezclas reaccionales son preparadas por inyección de cianhidrina del β -metilmercaptopropionaldehído.

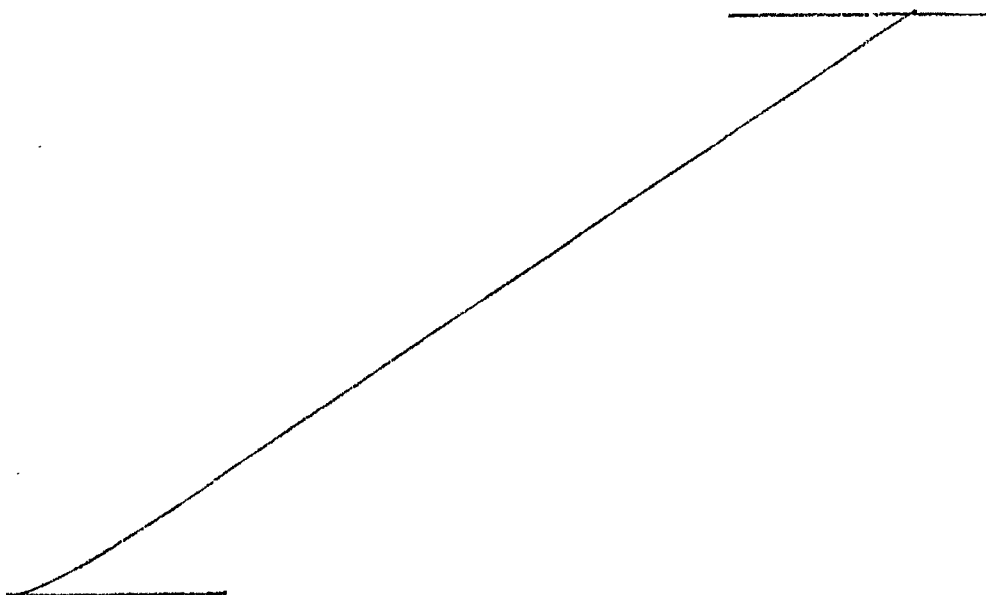


5. y de una solución acuosa concentrada de NH_3 en proporción determinada. Los dos reactivos son introducidos, con ayuda de una bomba dosificadora, en un reactor constituido por un tubo metálico de 4 mm de diámetro interior, que se sumerge en un baño mantenido a la temperatura fija, indicada para cada ejemplo. La presión es mantenida constante.

10. En el cuadro de resultados siguientes, se indican las relaciones molares NH_3 /cianhidrina y H_2O /cianhidrina, es decir los números de moles respectivamente de NH_3 y de H_2O por mol de cianhidrina utilizada. La cianhidrina se prepara en un reactor en discontinuo por reacción de HCN y de MMP hacia los 40-50°C en presencia de un catalizador básico, como se describe en el arte anterior.

15. El rendimiento en aminonitrilo de color amarillo pálido, que figura en la última columna vertical, se expresa con respecto al MMP puesto en práctica.

20.



<u>CUADRO</u>							
Nº	NH ₃ cianhidri- na	H ₂ O cianhidri- na	Tempe- ratura (°C)	Dura- ción (mn)	Presión (bares)	Rendimien- to en AMN %	
5.	1	6,35	15,3	50	19	1,5	91
	2	6,35	15,3	60	19	1,5	95,2
	3	6,70	15	70	19	1	95
	4	7	16,7	80	19	3	93,4
	5	6	9,3	70	19	3	94,4
	6	4	14	70	19	3	68
10.	7	5	10	70	19	2	94,3
	8	6,4	10	70	10	2,5	91,4
	9	6,5	10	80	10	4	96
	10	6	9,8	80	7	5	91,8
	11	6,6	10	90	7	5	94,8
15.	12	6,5	11	80	4	5	95,3
	13	6,5	11	88	2	7	94
	14	6,5	11	80	1	5	87
20.	<p>A título de precisión, en el ejemplo 5 los caudales de los reactivos eran, en mol por hora: 2,32 para NH₃, 3,59 para agua y 0,386 de cianhidrina.</p> <p>Dicho de otro modo, la relación molar NH₃/cianhidri- na era de 6, H₂O/cianhidrina de 9,3 y H₂O/NH₃ de 1,55.</p>						
25.	<p>En este ensayo particular, el volumen de la mezcla reac- cional mantenido a la temperatura fija, era de 53,3 ml mientras que el volumen total de la mezcla en el reactor era de 60,5 ml. El tiempo de estancia aparente de los reactivos, en la zona man- tenida a la temperatura fija era de 19 mn. En 5 horas de funcio- namiento, se recogían 710 g de mezcla reaccional que se separaba</p>						
30.							

en dos fases, en el enfriamiento.

De los resultados, del cuadro dado más arriba, se ve que pueden obtenerse buenos rendimientos por encima de 50°C, y en particular ya a partir de 60°C a condición de asegurar relaciones NH_3 /cianhidrina y H_2O /cianhidrina convenientes. Así
5. pues, puede comprobarse que a 70°C, un rendimiento del 94 al 95% puede lograrse si, para una relación NH_3 /cianhidrina de 5 a 6,7 corresponde una relación H_2O /cianhidrina de 9,3 a 15 (ejemplos 3, 5 y 7). Por el contrario, con NH_3 /cianhidrina igual a
10. 4 para H_2O /cianhidrina igual a 14, es de cir $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ igual a 3,5, el rendimiento es sensiblemente disminuido (68%, ejemplo 6).

Por otro lado, es interesante comprobar que la duración de estancia de la mezcla en la zona a temperatura fija puede disminuirse a 7 mn si se eleva la temperatura a 90°C y
15. la presión no sobrepasa los 5 bares (ejemplo 11). El cuadro pone de manifiesto igualmente que la invención permite trabajar a presiones muy bajas en particular 1 a 1,5 bares, si se desea, siendo todavía el tiempo de reacción totalmente aceptable, 19 minutos en el caso de los ejemplos 2 y 3. Las condiciones de
20. los ejemplos 2, 3 y 4 (rendimiento elevado de 93,4, 95, 95,2%) no pueden ser consideradas como las mejores aunque la presión solo sea de un bar, puesto que la cantidad de agua importante, necesitaría grandes instalaciones.

Por el contrario, los ejemplos 9, 12 y 13 son más
25. interesantes en cuanto al rendimiento en AMN obtenido y a las condiciones operatorias puestas en práctica, para una relación NH_3 /cianhidrina de 6,5, una relación H_2O /cianhidrina de 10 y 11, una presión de 4 a 7 bares, se puede obtener un rendimiento de AMN del 96% o cerca calentando el medio reaccional a
30. 80°C durante 4 a 10 minutos.

5. Se puede todavía considerar un tiempo de estancia bastante inferior, 1 minuto únicamente (ejemplo 14). El rendimiento es únicamente del 87%, pero algunos industriales pueden considerar que una disminución de tiempo de estancia puede compensar una disminución de rendimiento.
10. Colocado en las mejores condiciones operatorias, este procedimiento realiza con respecto a los procedimientos conocidos una economía importante del amoníaco; permite obtener en un medio reaccional homogéneo, una productividad mayor. Estos resultados permiten evaluar muy claramente la importancia de cada una de las condiciones operatorias, su dependencia una con respecto a la otra, y su influencia sobre el rendimiento de la reacción.
15. En un procedimiento industrial, la preparación de cianhidrina sería, por su parte, efectuada en continuo por reacción de HCN gaseoso o en solución, con MMP, catalizada por una base según los procedimientos clásicos; el reactor utilizado podría ser, o bien un reactor agitado o bien un reactor tubular.
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
25. REIVINDICACIONES
30. 1.- Procedimiento para la preparación de α -amino- γ -metilmercaptobutironitrilo, caracterizado porque comprende someter a reacción química por aminación, amoníaco y α -hidroximetilmercaptobutironitrilo, a una temperatura de 50° a 100°C, siendo acompañado el amoníaco de una cantidad de agua

de al menos un mol por mol de amoniaco.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar NH_3 /cianhidrina, en la mezcla reaccional, es de 2 a 10 y preferentemente de 4 a 7.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación H_2O /cianhidrina, en la mezcla reaccional, es de 4 a 20 y, preferentemente, de 5 a 16.

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ es de 1 a 3 o mejor 1, 3 a 2.

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla reaccional se pasa a un reactor tubular tipo pistón mantenido a temperatura constante, siendo el tiempo de estancia de la mezcla en la zona calentada de 1 a 30 minutos y, más particularmente, de 2 a 25 mn.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el medio reaccional está a una presión de 1 a 10 bares y, preferentemente, de 4 a 8 bares.

20. 7.- Procedimiento para la preparación de α -amino- γ -metilmercaptobutironitrilo por aminación.

8.- Procedimiento para la preparación de α -amino- γ -metilmercaptobutironitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAR 1977
PRODUITS CHIMIQUES DU BEARD.-

L. ESPINOSA ACEVEDO Y C^{IA} S^{CA}
S^{CA} P^{IA} Firmado. L. C.

