



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0922066-6 B1

(22) Data do Depósito: 19/11/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE METILMERCAPTOPROPIONALDEÍDO, BEM COMO DA METIONINA OU DO HIDROXIANÁLOGO DA METIONINA

(51) Int.Cl.: C07C 45/52; C07C 47/22; C07C 319/18; C07C 319/20; C07C 323/22; C07C 323/52; C07C 323/58; C07D 233/76; A23K 10/00; A23K 50/75

(30) Prioridade Unionista: 20/11/2008 FR 0857886

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

(72) Inventor(es): JEAN-FRANÇOIS DEVAUX; JEAN-LUC DUBOIS

“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE METILMERCAPTOPROPIONALDEÍDO, BEM COMO DA METIONINA OU DO HIDROXIANÁLOGO DA METIONINA”

DOMÍNIO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se à produção de metionina, proteína de síntese utilizada como complemento da ração animal, a partir de pelo menos uma matéria-prima renovável. Mais precisamente, a invenção tem por objeto um processo industrial para produzir metilmercaptopropionaldeído, composto intermediário chave para a síntese da metionina, e metionina, a partir de matérias-primas renováveis.

[0002] A metionina, ou ácido 2-amino-4-(metiltio)-butírico, de fórmula química $\text{H}_3\text{C-S-(CH}_2)_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$, é um aminoácido essencial, não sintetizado pelos animais, necessário como ajuda alimentar, notadamente das aves de criação, cujas necessidades de metionina são elevadas. A metionina obtida por via de síntese química impôs-se como substituto de contributos de origem natural (farinhas de peixe, bagaços de soja, etc.) para a ração animal. O mercado principal é a das rações para as aves de criação.

[0003] Contrariamente aos outros aminoácidos, a metionina é assimilável biologicamente, tanto sob a forma dextrógira (d ou +), como sob a forma levógira (l ou -), o que permitiu o desenvolvimento de síntese químicas que conduzem ao produto racêmico. Assim, o mercado da metionina de síntese é principalmente o da dimetionina, produto sólido correntemente designado por DLM. Existe igualmente um derivado líquido da metionina, o ácido α -hidroxi, correspondente ao ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)-butírico, de fórmula química $\text{H}_3\text{C-S-(CH}_2)_2\text{-CH(OH)-COOH}$, que tem a particularidade de ser transformado in vivo em metionina de maneira praticamente quantitativa. Este produto líquido, disponível comercialmente sob a forma de solução aquosa a 88% em massa, é designado correntemente por hidroxianálogo da metionina.

[0004] Foram descritas numerosas sínteses relativas à metionina ou ao seu derivado hidroxilado, mas os processos químicos explorados industrialmente assentam essencialmente nas mesmas matérias-primas principais e nos mesmos compostos intermediários chave, notadamente:

- a acroleína $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ e o metilmercaptano H_3CSH (MSH), que conduzem, por reação, ao metilmercaptopropionaldeído $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ (MMP), designado também por 3-(metiltio)-propanal ou por aldeído metiltio-propionico (AMTP),

- o ácido cianídrico (HCN) ou o cianeto de sódio (NaCN), que após a reação com o MMP, conduz finalmente à metionina ou ao hidroxianálogo da metionina.

[0005] Poder-se-á fazer referência ao artigo de "Techniques de l'ingénieur", Traité Génie des procédés", J 6-410-1 a 9, que descreve as condições da realização industrial dos processos de síntese da metionina, passando pelo metilmercaptopropionaldeído como produto intermediário.

[0006] A acroleína, utilizada como matéria-prima para a produção do metilmercaptopropionaldeído, é obtida principalmente por oxidação ao ar do propileno, em fase gasosa, sobre um catalisador à base de molibdato de bismuto, a cerca de 350°C .

[0007] O ácido cianídrico, utilizado para produzir a metionina, é obtido pela reação do amoníaco com metano, metanol, ou ainda com um hidrocarboneto, tal como propano ou propileno, eventualmente na presença de ar e/ou de oxigênio.

[0008] Resulta daqui que o metilmercaptopropionaldeído e, por consequência, a metionina, sejam produtos de síntese bastante dependentes de matérias-primas de origem fóssil ou petrolífera, que contribuem para o aumento do efeito de estufa. Com efeito, o propileno é obtido por "vapo-cracking" ou "cracking" catalítico de cortes petrolíferos. O amoníaco é obtido por reação do nitrogênio do ar e hidrogênio proveniente do "reforming" pelo vapor de água dos hidrocarbonetos presentes na nafta ou no gás natural. O metano é o componente principal do gás natural, combustível fóssil constituído por uma mistura de hidrocarbonetos presentes naturalmente nas rochas porosas sob a forma gasosa. O propano é extraído ou do petróleo bruto, no decurso das operações de refino, ou do gás natural e dos gases associados nas jazidas de petróleo.

[0009] Dada a diminuição das reservas petrolíferas mundiais, a fonte destas

matérias-primas vai, pouco a pouco, esgotar-se. As matérias-primas de origem vegetal ou animal são fontes renováveis e têm um impacto reduzido sobre o ambiente. Não necessitam de todas as etapas de refino (muito onerosas em energia) dos produtos petrolíferos. Contribuem tanto menos para o aquecimento climático porque o CO₂ atmosférico foi consumido pela fotossíntese quando da sua biossíntese.

[0010] Parece, portanto, necessário dispor-se de processos de síntese não dependentes de matérias-primas de origem fóssil, mas utilizando antes matérias-primas de origem renovável.

[0011] A presente invenção tem portanto por objeto fornecer um processo de síntese do metilmercaptopropionaldeído e um processo de síntese da metionina, baseados na utilização de matérias-primas renováveis. Em particular, a acroleína, que entra como matéria-prima nestes processos, pode ser obtida como produto de desidratação da glicerina, ele próprio proveniente da metanólise de óleos vegetais, ao mesmo tempo em que os ésteres metílicos que são empregues, notadamente, como carburantes ou combustíveis no gasóleo e combustível doméstico.

[0012] O processo de acordo com a invenção permite assim libertar-se do consumo de petróleo, reduzir o consumo de energia, e recorrer a produtos naturais, disponíveis em grande quantidade.

TÉCNICA ANTERIOR

[0013] É conhecido desde há muito tempo que a glicerina pode conduzir à obtenção de acroleína.

[0014] A patente US 5.387.720 descreve um processo de produção de acroleína por desidratação da glicerina, em fase líquida ou em fase gasosa sobre catalisadores sólidos ácidos definidos pela sua acidez de Hammett. De acordo com os autores desta patente, a reação em fase gasosa é preferível, porque permite ter um teor de conversão da glicerina próximo de 100%. No entanto, conduz a uma solução aquosa de acroleína que contém produtos secundários, tal como a hidroxipropanona, em quantidade elevada.

[0015] Os pedidos WO 2006/087084 e WO 2006/087083 propõem

melhoramentos a este processo pela escolha de catalisadores muito ácidos, ou pelo fornecimento de oxigênio no decurso da reação de desidratação da glicerina. Propionaldeído e acetaldeído em quantidade elevada são os co-produtos nestes processos.

[0016] O pedido US 2008/0119663 descreve a preparação de acroleína a partir de triglicerídeos, que pode a solução aquosa de acroleína ser utilizada como matéria-prima para a preparação de metionina.

[0017] Em nenhum destes documentos é descrito o modo de purificar a acroleína produzida para alimentar diretamente uma unidade de produção de metilmercaptopropionaldeído por reação com metilmercaptano, ou para alimentar uma unidade de produção de metionina.

[0018] A reação entre a acroleína e o metilmercaptano (MSH) para formar o metilmercaptanopropionaldeído (MMP) pode ser efetuada em fase líquida, após a produção, purificação e isolamento sob a forma líquida da acroleína. A reação é realizada em geral na presença de um catalisador básico, na ausência de solvente, a cerca de 40-50°C, com um ligeiro excesso de MSH. A acroleína utilizada é geralmente a acroleína comercial, que contém alguma percentagem de água. Catalisadores utilizáveis para a reação em fase líquida são, por exemplo, bases orgânicas, eventualmente combinadas com um ácido orgânico. Podem citar-se, por exemplo, as bases orgânicas selecionadas entre as aminas, tais como as descritas no pedido WO 1996/40631, as bases orgânicas de tipo N-alquilmorfolina descritas no documento EP 1 556 343, ou os sistemas constituídos por um composto básico e um composto ácido em relações molares inferiores a 0,3/1, descritos no documento EP 1 408 029. O catalisador mais clássico é a piridina associada ao ácido acético. Os rendimentos são praticamente quantitativos. O MMP obtido é em seguida purificado por destilação. Separam-se assim impurezas ligeiras e produtos pesados sulfurosos, que são em seguida incinerados.

[0019] Numerosos documentos descrevem processos de realização da reação entre a acroleína líquida e o metilmercaptano. Pode citar-se o documento FR 1 526 355, que descreve a síntese de MMP por reação de MSH com uma solução aquosa

de acroleína, que contém pelo menos um composto de carbonila escolhido entre os aldeídos saturados alifáticos e as cetonas alifáticas saturadas, mas isento de ácidos orgânicos insaturados. A solução aquosa de acroleína é obtida a partir de propileno ou por condensação de formaldeído com o acetaldeído, e purificação parcial por eliminação dos compostos que têm um ponto de ebulição superior ao da acroleína. Os subprodutos presentes na solução de acroleína, principalmente acetaldeído, propionaldeído e acetona, devem em seguida ser separados no decurso da purificação do MMP após a reação com o MSH.

[0020] No documento FR 1 520 328, foi proposto efetuar a síntese do MMP a partir da acroleína, em duas etapas, que consistem em por em contato MSH com MMP, até que a liberação de calor produzido esteja terminada, depois em por em contato o produto reativo resultante com a acroleína. Este processo permite um controle eficaz da temperatura da reação.

[0021] O MMP pode ser obtido também por síntese direta, por reação de metilmercaptano com o efluente gasoso que contém a acroleína, proveniente da oxidação catalítica de propileno, após a purificação parcial desta corrente, utilizando o próprio MMP ao mesmo tempo como solvente de absorção da acroleína e como reagente com o MSH (FR 2 314 917, EP 022 697, EP 889 029, WO 94/29254, WO 97/00858).

[0022] Nos documentos FR 2 314 917 e EP 022 697, a mistura gasosa que contém a acroleína é desembaraçada do ácido acrílico e da água que contém, por condensação a baixa temperatura, antes da reação com o metilmercaptano. Uma absorção com o auxílio de MMP da corrente gasosa assim purificada pode ser realizada antes da reação com o metilmercaptano.

[0023] Nos documentos WO 94/29254 e WO 97/00858, o efluente gasoso que contém a acroleína, vapor de água e gases não condensáveis é posto em contato com um meio reativo que contém MMP, metilmercaptano e um catalisador de reação entre a acroleína e o metilmercaptano, para formar um produto de reação líquido que contém o MMP. A relação molar entre o vapor de água e a acroleína presentes no efluente gasoso é de preferência inferior a 0,3. Os gases não condensáveis,

incluindo o oxigênio, o nitrogênio, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono, estão presentes no efluente gasoso em uma proporção que pode atingir 60% a 80%, e devem em seguida ser separados do produto de reação líquido. Este processo apresenta o inconveniente de enviar uma corrente elevada de gases não condensáveis para o meio reativo, o que pode provocar uma perda de metilmercaptano deste meio durante a sua separação e gerar uma corrente de compostos não condensáveis poluídos por compostos sulfurosos.

[0024] No documento WO 97/36848, a corrente gasosa de acroleína, proveniente de uma reação do propileno com o oxigênio, na presença de propano como diluente, é parcialmente condensada para dar uma corrente de acroleína que contém o acetaldeído em um teor compreendido entre 0,5% e 3,5% em peso e água em um teor compreendido entre 2% e 8%. Esta corrente de acroleína, após a reação com o metilmercaptano, conduz a MMP que contém um elevado teor de acetaldeído, que deve então ser separado por destilação.

[0025] Por outro lado, foram propostos processos para tratar e purificar uma corrente gasosa que contém a acroleína proveniente da oxidação de propileno, com vista à sua utilização em uma reação de síntese de MMP. Pode citar-se, por exemplo, o documento EP 751 110, que descreve um processo de purificação de uma mistura gasosa que contém acroleína, água, ácidos (ácido acrílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico) e gases não condensáveis (N_2 , O_2 , outros gases do ar, CO, CO_2 , propileno), minimizando este processo os riscos de degradação da acroleína, evitando ao mesmo tempo a sujidade das aparelhagens utilizadas no processo. Este processo assenta essencialmente em uma condensação a baixa temperatura da água e do essencial dos ácidos presentes na corrente, e uma evaporação rápida das fases aquosas condensadas para recuperar a acroleína purificada. Obtém-se uma fração gasosa purificada que contém acroleína e não condensáveis cujo teor ponderal em água é inferior a 2% e o teor ponderal em ácidos é inferior a 100 ppm. Esta solução técnica apresenta todavia o inconveniente de fornecer uma corrente gasosa de acroleína que contém gases não condensáveis em quantidade elevada, o que, após a reação com o metilmercaptano, conduz a

uma corrente elevada de compostos não condensáveis poluídos por compostos sulfurosos. A purificação de MMP produzido pode revelar-se então difícil.

[0026] Existem também processos de síntese de MMP completamente integrados, a partir de propileno, sem isolamento da acroleína intermediária, o que reduz os riscos ligados à armazenagem e à manipulação de acroleína. Estes processos necessitam todavia de diferentes etapas de absorção e de evaporação rápida da corrente gasosa proveniente da oxidação do propileno. No documento WO 03/068721, os gases não condensáveis presentes no produto bruto de oxidação catalítica do propileno são separados a montante da reação com o metilmercaptano, e assim podem ser reciclados pela oxidação do propileno, sem ter sido poluídos por nenhum enxofre gerado pelo metilmercaptano ou o MMP. A corrente gasosa de acroleína proveniente das etapas de absorção e evaporação rápida contém água, mas pode ser utilizada diretamente sob a forma gasosa para a síntese do MMP. Este processo mantém-se no entanto dependente de uma matéria-prima de origem fóssil.

[0027] Mais recentemente, o pedido US 2006/0183945 descreve a síntese direta de MMP a partir de glicerina. O processo consiste em por em contato glicerina com metilmercaptano, em fase líquida ou em fase gasosa, na presença de um catalisador sólido ácido e eventualmente de um solvente. A reação em fase líquida é realizada a uma temperatura compreendida entre 50°C e 500°C, sob uma pressão que varia de 1 a 300 bars, e em um solvente ou diluente, tal como a água, um álcool, acetona, tolueno, ou o próprio MMP. A concentração de glicerina é de 1% a 100%, de preferência de 5% a 40% em relação ao solvente ou diluente. A relação molar entre a glicerina e o MSH é ajustada entre 0,2 e 50, de preferência entre 0,8 e 10. Quando a síntese é realizada em fase gasosa, a temperatura de reação está compreendida entre 200°C e 550°C, em particular entre 250°C e 350°C, sob uma pressão que varia de 1 a 100 bars, de preferência de 1 a 30 bars. A mistura gasosa pode ser diluída, por exemplo, em nitrogênio, ar ou vapor de água. Os catalisadores utilizáveis são catalisadores heterogêneos ácidos, que apresentam uma acidez de Hammett inferior a +2, de preferência inferior a -3. O metilmercaptano pode não ser adicionado imediatamente no começo da reação, mas após uma conversão parcial da glicerina

nas condições de realização da reação. O processo é realizado de forma descontínua, ou semicontínua, com introdução contínua do metilmercaptano, em um reator de uma única zona, ou em um reator de duas zonas reativas. Os rendimentos de MMP obtidos a partir deste processo são, de acordo com os exemplos, de 29% e 4% molar em relação à glicerina. Estes rendimentos são insuficientes para encarar uma produção industrial de MMP na base deste processo. Por outro lado, os referidos rendimentos obrigariam a um consumo excessivo de energia e diminuiriam consideravelmente o interesse ambiental de um processo de produção a partir de uma matéria-prima renovável.

[0028] O pedido US 2008/0183019 descreve igualmente um processo de produção de MMP a partir de glicerina e de MSH, diretamente em uma etapa, utilizando um catalisador que apresenta uma acidez de Hammett inferior a +2 e que compreende tungstênio e um ou vários promotores. O fato de se trabalhar em uma única etapa necessita que a reação se realize em zonas de temperaturas em que o MMP é pouco estável, o que limita acentuadamente os rendimentos.

[0029] Tratando-se da metionina, esta é obtida por reação do MMP, ou com cianeto de sódio (NaCN) na presença de CO₂ e NH₃, em seguida a saponificação com uma base forte da solução aquosa de hidantoína formada, em seguida a acidificação (síntese de Bücherer), ou com ácido cianídrico (HCN) para formar a cianidrina intermediária, que é em seguida transformada em aminonitrila, em seguida hidrolisada a metionina (síntese de Strecker).

[0030] Uma variante destes processos reside na síntese da hidantoína intermediária a partir de MMP e de HCN, em seguida a saponificação com carbonato de potássio e acidificação (processo Degussa), descrito, por exemplo, na patente US 5,990,349.

[0031] A síntese do hidroxianálogo da metionina passa também pela síntese da cianidrina intermediária, que é em seguida hidrolisada em duas etapas, efetuando-se a primeira etapa a baixa temperatura para formar o amido, conduzindo a segunda etapa, a temperatura mais alta, ao produto procurado na ausência de subprodutos pesados.

[0032] Podem citar-se os seguintes documentos: US 2.745.745; EP 142 488 e EP 333 527, que descrevem processos de produção de hidroxianálogo da metionina.

[0033] Mais recentemente, no pedido internacional WO 2008/002053, é proposto um processo de produção de aminoácidos, tais como, por exemplo, a metionina, por fermentação de glicerina.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0034] A empresa depositante desenvolveu agora um processo para a fabricação do metilmercaptopropionaldeído por adição de metilmercaptano à acroleína, caracterizado pelo fato de pelo menos um entre a acroleína e o metilmercaptano utilizados nesta reação, foi obtido por uma reação ou uma sucessão de reações a partir da biomassa.

[0035] A invenção tem também por objeto um processo para a fabricação da metionina, ou hidroxianálogo da metionina, por reação do ácido cianídrico ou do sal de sódio do ácido cianídrico com o metilmercaptopropionaldeído, tendo o metilmercaptopropionaldeído sido obtido por adição de metilmercaptano com a acroleína, caracterizado pelo fato de pelo menos um entre a acroleína, o metilmercaptano ou o ácido cianídrico utilizados ter sido obtido por uma reação, ou sucessão de reações, a partir de biomassa.

[0036] A invenção tem por efeito reduzir o aquecimento do planeta quando da fabricação de MMP e de metionina, reduzindo as emissões de gás com efeito de estufa ligadas à sua fabricação. Por outro lado, a utilização de matérias-primas renováveis para o conjunto de compostos utilizados nos processos de acordo com a invenção permitirá consolidar a natureza "bio" destes processos, podendo então os produtos obtidos, MMP e metionina, ser constituídos por 100% de carbono orgânico proveniente de recursos renováveis.

[0037] A invenção tem também por objeto um processo para a fabricação do metilmercaptopropionaldeído, compreendendo pelo menos os seguintes etapas:

- (a) a desidratação de glicerina em acroleína a partir de uma solução aquosa de glicerina, na presença de um catalisador ácido,
- (b) a purificação da corrente aquosa proveniente do etapa (a) para se

obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, com maior preferência ainda menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína,

(c) a reação da corrente de acroleína obtida no etapa (b) com o metilmercaptano, na presença de um catalisador,

(d) eventualmente a purificação do produto obtido no etapa (c).

[0038] O referido processo de acordo com a invenção conduz a rendimentos elevados, e permite resolver os inconvenientes dos processos atuais acima citados.

[0039] A invenção tem também por objeto um processo para a fabricação da metionina, ou hidroxianálogo da metionina, compreendendo pelo menos os seguintes etapas:

(a) a desidratação da glicerina a acroleína a partir de uma solução aquosa de glicerina, na presença de um catalisador ácido,

(b) a purificação da corrente aquosa proveniente do etapa (a) para se obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, com maior preferência ainda menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína,

(c) a reação da corrente de acroleína obtida no etapa (b) com metilmercaptano, na presença de um catalisador,

(d) eventualmente a purificação do produto obtido no etapa (c),

(e) a reação do produto obtido nas etapas (c) ou (d) com ácido cianídrico, ou com cianeto de sódio,

(f) a transformação do produto obtido em (e) em metionina, ou hidroxianálogo da metionina, e a sua purificação.

EXPOSIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0040] A invenção utiliza como matéria-prima a biomassa. Entende-se por biomassa a matéria-prima de origem vegetal ou animal, produzida naturalmente. Esta matéria vegetal caracteriza-se pelo fato de a planta, para o seu crescimento, consumir CO₂ atmosférico, ao mesmo tempo em que produz oxigênio. Os animais, para o seu crescimento, têm por sua vez de consumir esta matéria-prima vegetal e

assimilam assim o carbono proveniente do CO₂ atmosférico.

[0041] A presente invenção responde assim a certas preocupações de desenvolvimento durável, pela obtenção de metilmercaptopropionaldeído e metionina, tendo pelo menos uma parte dos seus carbonos uma origem renovável.

[0042] Uma matéria-prima renovável é um recurso natural, animal ou vegetal, cujo estoque pode ser reconstituído em um curto período, à escala humana. É necessário, em particular, que o estoque possa ser renovado tão rapidamente quando ele é consumido.

[0043] Ao contrário dos materiais provenientes de matérias fósseis, as matérias-primas renováveis contêm ¹⁴C nas mesmas proporções que o CO₂ atmosférico. Todas as amostras de carbono tomadas de organismos vivos (animais ou vegetais) são, com efeito, uma mistura de 3 isótopos: ¹²C (representando cerca de 98,892%), ¹³C (cerca de 1,108%) e ¹⁴C (vestígios 1,2.10⁻¹⁰%). A relação ¹⁴C/¹²C dos tecidos vivos é idêntica à da atmosfera. No ambiente, o ¹⁴C existe sob duas formas preponderantes: sob a forma mineral, quer dizer, gás carbônico (CO₂), e sob a forma orgânica, quer dizer, carbono integrado nas moléculas orgânicas.

[0044] Em um organismo vivo, a relação ¹⁴C/¹²C é mantida constante pelo metabolismo, porque o carbono é continuamente trocado com o ambiente. Sendo a proporção de ¹⁴C constante na atmosfera, o mesmo se passa para o organismo, enquanto for vivo, pois que absorve este ¹⁴C como absorve ¹²C. A relação média de ¹⁴C/¹²C é igual a 1,2 × 10⁻¹², para uma matéria de origem renovável, enquanto uma matéria-prima fóssil tem uma relação nula. O carbono 14 é proveniente do bombardeamento do nitrogênio atmosférico (14), e oxida-se espontaneamente com o oxigênio do ar para dar o CO₂. Na nossa história humana, o teor de ¹⁴CO₂ aumentou na sequência das explosões nucleares atmosféricas, depois não cessou de diminuir, após a interrupção destes ensaios.

[0045] O ¹²C é estável, quer dizer, o número de átomos de ¹²C em uma dada amostra é constante no decurso do tempo. Quanto ao ¹⁴C, é radioativo (cada grama de carbono de um ser vivo contém isótopos ¹⁴C suficientes para dar 13,6 desintegrações por minuto) e o número dos referidos átomos em uma amostra

decrece no decurso do tempo (t) de acordo com a lei: $n = n_0 \exp(-at)$,

na qual:

- n_0 é o número de ^{14}C na origem (à morte da criatura, animal ou planta),
- n é o número de átomos de ^{14}C restantes ao fim do tempo t ,
- a é a constante de desintegração (ou constante radioativa); ela está

ligada à meia-vida.

[0046] A meia-vida (ou período) é a duração ao fim da qual um número qualquer de núcleos radioativos ou de partículas instáveis de uma dada espécie, é reduzida a metade por desintegração; a meia-vida $T_{1/2}$ está ligada à constante de desintegração a pela fórmula $aT_{1/2} = \ln 2$. A meia-vida do ^{14}C é de 5730 anos. Em 50 000 anos o teor de ^{14}C é inferior a 0,2% do teor inicial e torna-se portanto dificilmente detectável. Os produtos petrolíferos, ou o gás natural, ou ainda carvão, não contêm portanto ^{14}C .

[0047] Tendo em conta a meia-vida ($T_{1/2}$) do ^{14}C , o teor de ^{14}C é sensivelmente constante desde a extração de matérias-primas renováveis, até à fabricação dos "biomateriais" provenientes destas matérias-primas, e mesmo até ao fim da sua utilização.

[0048] O teor de ^{14}C de um material de origem renovável pode ser medido, por exemplo, de acordo com as seguintes técnicas:

- por espectrometria de cintilação líquida: este método consiste em contar as partículas 'beta' provenientes da desintegração do ^{14}C . Mede-se a radiação beta proveniente de uma amostra de massa conhecida (número de átomos de carbono conhecido) durante um certo tempo. Esta 'radioatividade' é proporcional ao número de átomos de ^{14}C , que se pode assim determinar. O ^{14}C presente na amostra emite radiações β , que, em contato com o líquido cintilante (cintilador), dão origem a fótons. Estes fótons têm energias diferentes (compreendidas entre 0 e 156 KeV) e formam o que se chama um espectro de ^{14}C . De acordo com duas variantes deste método, a análise incide ou sobre o CO_2 previamente produzido por combustão da amostra carbonada em uma solução absorvente apropriada, ou sobre o benzeno, após a conversão prévia da amostra carbonada em benzeno.

- por espectrometria de massa: a amostra é reduzida a grafite ou a CO₂ gasoso e é analisada em um espectrômetro de massa. Esta técnica utiliza um acelerador e um espectrômetro de massa para separar os íons ¹⁴C dos ¹²C e portanto determinar a relação dos dois isótopos.

[0049] Estes métodos de medida do teor de ¹⁴C dos materiais estão descritos precisamente nas normas ASTM D 6866 (notadamente D6866-06) e nas normas ASTM D 7026 (notadamente 7026-04). Estes métodos comparam os dados medidos na amostra analisada com os dados de uma amostra de referência de origem 100% renovável, para dar uma percentagem relativa de carbono de origem renovável na amostra.

[0050] O método de medida preferencialmente utilizado é a espectrometria de massa, descrita na norma ASTM D6866-06 ("accelerator mass spectroscopy").

[0051] Na presente invenção, o metilmercaptopropionaldeído e a metionina são provenientes, pelo menos em parte, da biomassa, contêm carbono orgânico proveniente de matérias-primas renováveis e são, por este fato, caracterizados por conterem ¹⁴C. Em particular, pelo menos 25%, de preferência pelo menos 50% em massa dos carbonos de MMP é de origem renovável e pelo menos 20%, de preferência pelo menos 50% em massa dos carbonos da metionina é de origem renovável. O MMP e a metionina podem conter 100% de carbono de origem renovável, quando todas as matérias-primas utilizadas forem de origem renovável.

[0052] De acordo com um modo de realização preferido da invenção, obteve-se a acroleína a partir de glicerina. A glicerina é obtida como subproduto da fabricação de biocombustíveis ou de sabões ou de álcool ou de ácidos ou de ésteres graxos a partir de plantas oleaginosas, como a colza, o girassol, a soja, a palmeira de óleo, jatrofa, rícino, ou a partir de gorduras animais.

[0053] De acordo com um modo de realização, foi obtido o metilmercaptano a partir de sulfeto de hidrogênio H₂S e de metanol na presença de um catalisador, de acordo com a reação:

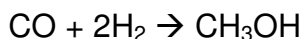


podendo o metanol ser proveniente da pirólise de madeira, ou da

fermentação de biomassa, por exemplo, de culturas de plantas como o trigo, a cana de açúcar ou a beterraba, que dão produtos fermentáveis.

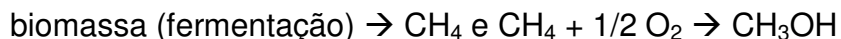
[0054] O metanol pode também provir da gaseificação de todas as matérias de origem animal ou vegetal que conduzam a um gás de síntese, composto essencialmente por monóxido de carbono e hidrogênio, que se faz reagir com água. As matérias de origem animal são, a título de exemplos não limitativos, os óleos e as gorduras de peixe, tais como o óleo de fígado de bacalhau, os óleos de baleia, cachalote, golfinho, foca, sardinha, arenque, esqualos, óleos e gorduras de bovinos, suínos, caprinos, equídeos e aves de criação, tais como sebo, banha, natas, toucinho, gorduras de frango, de vaca, de porco, de cavalo e outros. As matérias de origem vegetal são, por exemplo, óleos vegetais, forragem de palha de cereais, como palha de trigo, palha de milho; resíduos de cereais como resíduos de milho; farinhas de cereais, como farinha de trigo; cereais, tais como o trigo, cevada, sorgo, milho; madeira, resíduos e refugo de madeira; grãos; cana de açúcar, resíduos de cana de açúcar; sarmentos e hastes de ervilhas; beterraba, melaços, tais como melaço de beterraba; batatas, ramas de batata, resíduos de batata; amidos; misturas de celulose, hemicelulose e lenhina; ou o licor negro de fabricação de papel.

[0055] Sobre a transformação do gás de síntese em metanol, de acordo com a reação:



pode-se referir-se a "Procédés de pétrochimie, IFP, ENSPM", 1985, 2ª edição, pp 90-104, e a "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Wiley, 2ª edição, 6.4.8.

[0056] O metanol pode também resultar da oxidação direta (controlada) do metano produzido a partir de biomassa:



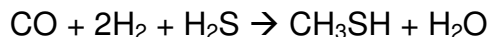
[0057] A produção de metano a partir da biomassa é conhecida. O metano é obtido a partir de biogás. O biogás é o gás produzido pela fermentação de matérias orgânicas animais e/ou vegetais, na ausência de oxigênio. Esta fermentação, chamada também metanização, produz-se naturalmente ou espontaneamente nas

descargas que contêm resíduos orgânicos, mas pode ser efetuada em digestores, para tratar, por exemplo, lamas de depuração, resíduos orgânicos industriais ou agrícolas, estrume de porcos, ou lixos domésticos. De preferência, utiliza-se a biomassa que contém dejetos animais, que servem de componente nitrogenado necessário ao crescimento dos microrganismos que asseguram a fermentação da biomassa a metano. O biogás é composto essencialmente por metano e gás carbônico, o gás carbônico é em seguida eliminado por lavagem do biogás com o auxílio de uma solução aquosa básica de soda, potassa ou amina, ou ainda pela água sob pressão ou por absorção em um solvente, tal como o metanol. É possível obter, de acordo com esta via, metanol puro de qualidade constante. Pode-se fazer referência às diferentes tecnologias de metanização do estado da técnica, ao artigo "Review of Current Status of Anaerobic Digestion Technology for Treatment of Municipal Solid Waste", Novembro 1998, RISE-AT e aos diferentes processos biológicos existentes para o tratamento de águas residuais, tal como, por exemplo, o processo Laran[®] de Linde.

[0058] No que se refere ao método de síntese do metilmercaptano a partir do metanol, poder-se-á referir, por exemplo, o método descrito nas patentes FR 7 343 539 e FR 2 477 538, que consiste em realizar a síntese de MSH por reação em fase vapor entre o metanol e o H₂S a uma temperatura compreendida, em qualquer ponto da massa reativa, entre 280°C e 450°C, de preferência entre 320°C e 370°C, a uma pressão compreendida entre 2,5 e 25 bars, de preferência entre 7 e 12 bars, sendo a reação efetuada por passagem de reagentes em pelo menos três leitos de catalisador sucessivos, sendo a totalidade de H₂S introduzida ao nível do primeiro leito e sendo uma fração de metanol total introduzida ao nível de cada leito, e estando a relação molar global de H₂S para o metanol global compreendida entre 1,10 e 2,5. O catalisador utilizado para esta reação é de preferência uma alumina ativada, de superfície específica compreendida entre 100 e 400 m²/g, tal como sob a forma de esferas de 2 mm a 5 mm de diâmetro.

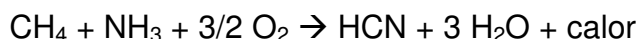
[0059] De acordo com um modo de realização da invenção, o metilmercaptano foi obtido por reação direta de gás de síntese proveniente da biomassa, composto

essencialmente por monóxido de carbono e hidrogênio, com o sulfeto de hidrogênio, de acordo com um processo catalítico, e sem passar pelo metanol:



[0060] De acordo com um modo de realização da invenção, o ácido cianídrico foi obtido por reação de amoníaco sobre metano ou metanol, eventualmente na presença de ar e/ou de oxigênio, tendo pelo menos um dos reagentes escolhidos entre o amoníaco, o metano e o metanol, sido obtido a partir da biomassa.

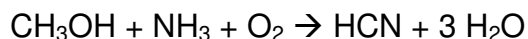
[0061] A produção industrial de ácido cianídrico HCN atual é baseada principalmente no processo Andrussow, datando dos anos 1930, que consiste em uma amoxidação do metano, segundo a qual se faz reagir amoníaco com metano na presença de ar e eventualmente de oxigênio, sobre um catalisador composto por telas de platina rodeada, a uma temperatura que varia de 1050°C a 1150°C, de acordo com a reação:



[0062] Geralmente, a relação molar CH_4/NH_3 varia de 1,0 a 1,2, a relação molar $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2$ total varia de 1,6 a 1,9; a pressão é geralmente de 1 a 2 bars.

[0063] Um outro processo (Degussa) para produzir HCN é baseado na reação de amoníaco com metano, na ausência de oxigênio ou de ar, a uma temperatura da ordem de 1300°C. A reação é efetuada em tubos de alumina vitrificada, revestidos interiormente de platina. O feixe de tubos é aquecido com gás no interior de um forno.

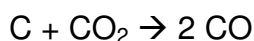
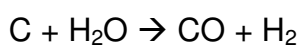
[0064] Pode utilizar-se também o metanol em substituição do metano para produzir HCN, de acordo com a reação:



[0065] Este processo, descrito notadamente nos anos 1950-1960 nas patentes GB 718,112 e GB 913,836 de Distillers Company, utiliza um catalisador à base de óxido de molibdênio, a uma temperatura que varia de 340°C a 450°C, ou um catalisador à base de antimônio e estanho a uma temperatura que varia de 350°C a 600°C.

[0066] O amoníaco pode ser obtido a partir de hidrogênio proveniente de um gás

de síntese (composto essencialmente por monóxido de carbono e hidrogênio) resultante da gaseificação da biomassa. A gaseificação é um processo termoquímico que permite produzir um gás rico em hidrogênio a partir da biomassa e de um reagente gasoso, tal como o ar, o oxigênio ou o vapor de água. A transformação tem lugar a alta temperatura (800-1000°C) e geralmente à pressão atmosférica ou a uma ligeira sobrepressão. A concentração de oxigênio (no ar ou água) não é suficiente durante a gaseificação para conduzir à oxidação completa. Assim, grandes quantidades de CO e H₂ são produzidas de acordo com as seguintes reações:



[0067] Como biomassa, pode utilizar-se qualquer matéria de origem animal ou vegetal já indicada anteriormente.

[0068] O hidrogênio, após a conversão pelo vapor de água do monóxido de carbono produzido do gás de síntese, é purificado antes de ser introduzido em um reator catalítico de síntese de amoníaco a alta pressão (100 a 250 bars).

[0069] O hidrogênio utilizado para preparar o amoníaco pode provir também da recuperação do licor residual da fabricação de pastas celulósicas. Poder-se-á referir os documentos FR 2 544 758, EP 666 831 ou US 7,294,225 de Chemrec, que descrevem notadamente a gaseificação de licores residuais da fabricação de celulose.

[0070] O metano, como já foi indicado acima, pode ser obtido a partir de biogás (CH₄/CO₂) produzido pela fermentação de matérias orgânicas animais ou vegetais na ausência de oxigênio, sendo o CO₂ eliminado por lavagem do biogás com o auxílio de uma solução aquosa básica de soda, potassa ou amina, ou ainda por água sob pressão ou por absorção em um solvente.

[0071] O metanol, como já foi indicado acima, pode ser obtido por fermentação de biomassa, ou por pirólise de madeira, ou por gaseificação de qualquer matéria de origem animal ou vegetal que conduza a um gás de síntese composto essencialmente por monóxido de carbono e hidrogênio, que se faz reagir com água, ou por oxidação direta de metano produzido a partir de biomassa.

[0072] A invenção tem também por objeto um processo para a fabricação de metilmercaptopropionaldeído, compreendendo pelo menos os seguintes etapas:

- (a) a desidratação de glicerina a acroleína, a partir de uma solução aquosa de glicerina na presença de um catalisador ácido,
- (b) a purificação da corrente aquosa proveniente do etapa (a) para se obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, com maior preferência ainda menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína,
- (c) a reação da corrente de acroleína obtida no etapa (b) com metilmercaptano, na presença de um catalisador,
- (d) eventualmente a purificação do produto obtido no etapa (c).

[0073] O MMP produzido de acordo com o processo da invenção na sequência das etapas (c) ou (d), pode além disso ser submetido a uma reação com o ácido cianídrico, ou cianeto de sódio no decurso de uma etapa (e), seguido de uma transformação posterior para produzir a metionina ou um hidroxianálogo da metionina, que pode ser então eventualmente purificada.

[0074] O primeiro etapa (a) de desidratação da glicerina pode ser efetuado em fase gasosa em um reator, na presença de um catalisador, a uma temperatura que varia de 150°C a 500°C, de preferência compreendida entre 250°C e 350°C, e a uma pressão compreendida entre 10^5 Pa e 5×10^5 Pa.

[0075] A desidratação da glicerina pode ser efetuada em fase líquida, e neste caso a temperatura está compreendida entre 150°C e 350°C, sob uma pressão que varia de 5×10^5 Pa a 100×10^5 Pa.

[0076] De preferência, efetua-se a primeiro etapa em fase gasosa.

[0077] O reator utilizado pode funcionar em leito fixo, em leito fluidizado ou em leito fluidizado circulante, ou em uma configuração em módulos (placas ou cestos), na presença de catalisadores sólidos ácidos.

[0078] Os catalisadores que convêm são materiais homogêneos ou multifásicos, insolúveis no meio reativo, que têm uma acidez de Hammett, designada por H_0 , inferior a +2, como é indicado na patente US 5,387,720, que faz referência ao artigo

de K. Tanabe et al. em "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51,(1989), cap. 1 e 2; a acidez de Hammett é determinada por titulação de amina com o auxílio de indicadores, ou por adsorção de uma base em fase gasosa. Os catalisadores que satisfazem ao critério de acidez H_0 inferior a +2, podem ser escolhidos entre materiais siliciosos naturais ou de síntese ou os zeólitos ácidos; suportes minerais, tais como os óxidos, cobertos por ácidos inorgânicos, mono-, di-, tri- ou poli-ácidos; óxidos ou óxidos mistos, ou ainda heteropoliácidos.

[0079] Estes catalisadores poderão geralmente ser constituídos por um sal de heteropoliácido no qual os prótons do referido heteropoliácido são permutados com pelo menos um cátion escolhido entre os elementos pertencentes aos Grupos I a XVI da Classificação Periódica dos Elementos, contendo estes sais de heteropoliácido pelo menos um elemento escolhido entre o grupo que compreende W, Mo e V.

[0080] Entre os óxidos mistos, podem citar-se igualmente os óxidos à base de ferro e de fósforo e os óxidos à base de cério, fósforo ou tungstênio.

[0081] Vantajosamente, os catalisadores são escolhidos entre os zeólitos, os compósitos Nafion[®] (à base de ácido sulfônico de polímeros fluorados), as aluminas cloradas, os ácidos e sais ácidos fosfotúngsticos e/ou silicotúngsticos, e diferentes sólidos de tipo óxidos metálicos, tais como o óxido de tântalo Ta_2O_5 , o óxido de nióbio Nb_2O_5 , a alumina Al_2O_3 , o óxido de titânio TiO_2 , a zircônia ZrO_2 , o óxido de estanho SnO_2 , a sílica SiO_2 ou o silicoaluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnados de funções ácidas, tais como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicato SiO_2 , ou molibdato MoO_3 . De acordo com os dados da literatura, estes catalisadores têm todos uma acidez de Hammett H_0 inferior a +2.

[0082] Os catalisadores preferidos são as zircônias sulfatadas, as zircônias fosfatadas, as zircônias tungstadas, as zircônias siliciadas, os óxidos de titânio ou de estanho ou as aluminas ou sílicas fosfatadas ou fosfotungstadas.

[0083] No processo da invenção, parte-se geralmente de glicerina bruta, quer dizer, que contém tipicamente 80-90% de glicerina, 1 a 10% de sais, 1 a 4% de matérias orgânicas não glicerinosas e 3 a 15% de água. Vantajosamente parte-se de

glicerina não salinizada, que pode ser obtida a partir de glicerina bruta por qualquer meio conhecido dos peritos na técnica, como uma destilação a pressão reduzida ou uma vaporização rápida a pressão reduzida, ou uma separação utilizando resinas trocadoras de íons, tal como é descrito, por exemplo, no pedido EP 1978009. Pode-se também partir de glicerina sem sal, obtida pelos processos de transesterificação de óleos catalisados por catalisadores heterogêneos. Pode também partir-se de glicerina refinada, com uma pureza superior a 98%, 99% ou 99,5%.

[0084] À entrada do reator, utiliza-se geralmente uma mistura de glicerina e água de concentração em massa de glicerina que varia de 20% a 99%, de preferência entre 30% e 80%.

[0085] A mistura glicerina/água pode ser utilizada sob a forma líquida ou sob a forma gasosa, de preferência sob a forma fase gasosa.

[0086] Um modo preferido de realização da invenção consiste em enviar uma mistura que contém pelo menos glicerina, água, oxigênio ou um gás que contém oxigênio, e se for o caso um gás inerte e/ou gases de reciclagem, em fase gasosa, para um leito de um sistema catalítico, tal como foi definido anteriormente, mantido a uma temperatura de reação compreendida entre 150 e 500°C.

[0087] A quantidade de oxigênio é escolhida de maneira a estar fora do domínio da inflamabilidade em qualquer ponto da instalação. A relação molar entre o oxigênio molecular e a glicerina é geralmente da ordem de 0,1 a 1,5, de preferência de 0,3 a 1,0.

[0088] Vantajosamente, a reação de desidratação da glicerina pode ser realizada igualmente na ausência de oxigênio, mas na presença de uma quantidade de hidrogênio que varia de 0,1% a 10% em volume em relação à mistura reativa, e de um catalisador escolhido entre os descritos no pedido US 2008/018319.

[0089] A carga enviada ao reator pode ser previamente aquecida a uma temperatura de pré-aquecimento da ordem de cerca de 150°C a 350°C.

[0090] Trabalha-se a uma pressão da ordem da pressão atmosférica e, mais precisamente de preferência, a uma pressão ligeiramente superior.

[0091] A duração de contato expressa em segundos é a relação entre o volume

do leito do catalisador e o volume dos reagentes gasosos enviados por segundo. As condições médias de temperatura e de pressão existentes em um leito podem variar conforme a natureza do catalisador, a natureza do leito catalítico e a dimensão do catalisador. Em geral, a duração de contato é de 0,1 a 20 segundos e de preferência de 0,3 a 15 segundos.

[0092] Na sequência do etapa (a), obtém-se uma corrente aquosa, que pode ser líquida ou gasosa, que contém a acroleína desejada, água, glicerina que não reagiu, e subprodutos, tais como hidroxipropanona, propanaldeído, acetaldeído, formaldeído, ácido acrílico, ácido protônico, ácido acético, ácido fórmico, acetona, fenol, produtos de adição da acroleína com a glicerina, produtos de policondensação da glicerina, éteres de glicerina cíclicos, assim como compostos leves, tais como o nitrogênio, oxigênio, monóxido e dióxido de carbono. Alguns destes produtos são compostos pesados, outros são compostos leves condensáveis. Para outros, trata-se de compostos leves não condensáveis nas condições de temperaturas e pressão habitualmente utilizadas.

[0093] O etapa (b) no processo de acordo com a invenção consiste em purificar a referida corrente aquosa para se obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, com maior preferência ainda menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína, quer dizer, uma relação em massa água/acroleína inferior a 0,15, de preferência inferior a 0,07, com maior preferência ainda inferior a 0,04.

[0094] De acordo com uma primeira alternativa, o etapa (b) consiste em uma purificação da corrente que contém a acroleína, compreendendo uma absorção em água ou em uma corrente aquosa reciclada, para deixar sair à cabeça os gases não condensáveis e recuperar no final uma solução aquosa de acroleína diluída, em seguida uma separação água/acroleína por destilação, para se obter em primeiro lugar uma corrente gasosa ou líquida, compreendendo mais de 80% em massa de acroleína e menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína, de preferência mais de 90% em massa de acroleína e menos de 7% em massa de água, em relação à acroleína, e de preferência mais de 95% em massa de acroleína

e menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína.

[0095] A corrente aquosa proveniente do etapa (a) pode ser resfriada por um ou vários trocadores de calor.

[0096] É em seguida absorvido em água ou em uma corrente aquosa reciclada, para formar uma solução aquosa diluída de acroleína, que contém tipicamente menos de 7% em massa de acroleína. Esta absorção pode ser realizada em uma coluna de enchimento ou de pratos, de preferência em contracorrente. Vantajosamente, eliminam-se, à cabeça da coluna, os compostos leves não condensáveis, tais como nitrogênio, oxigênio, monóxido e dióxido de carbono.

[0097] A solução aquosa de acroleína é em seguida separada por destilação. Para isso, pode-se utilizar um encadeamento de colunas de destilação, como é descrito, por exemplo, na patente US 3,433,840, ou uma única coluna, como é descrito, por exemplo, nos documentos EP 1 300 384 ou EP 1 474 374. Esta destilação permite recuperar, por um lado, uma corrente constituída majoritariamente por água, e por outro lado uma corrente gasosa ou líquida que contém um teor em massa de acroleína superior a 75% e um teor em massa de água inferior a 15% em relação à acroleína, e de preferência mais de 82% em massa de acroleína e menos de 7% de água, em relação à acroleína, e de preferência mais de 95% em massa de acroleína e menos de 4% de água, em relação à acroleína. Esta última corrente é enviada para o etapa (c).

[0098] A corrente constituída majoritariamente por água contém igualmente as impurezas pesadas, tendo um ponto de ebulição mais elevado que o da acroleína. A maior parte desta corrente aquosa é reciclada no etapa de absorção e uma pequena parte desta corrente é eliminada, a fim de desconcentrar o ciclo de água em compostos pesados. Os subprodutos leves, que têm um ponto de ebulição menor que o da acroleína, como, por exemplo, o acetaldeído, são ou eliminados à cabeça na destilação, ou então ficam na corrente de acroleína enviada para o etapa (c) e são eliminados durante uma etapa (d) de purificação do MMP. Neste caso em que os subprodutos leves são eliminados à cabeça da coluna de destilação, a corrente gasosa ou líquida que contém um teor em massa de acroleína superior a 75% e um

teor em massa de água inferior a 15% em relação à acroleína, e de preferência mais de 82% em massa de acroleína e menos de 7% de água, em relação à acroleína, e de preferência mais de 95% em massa de acroleína e menos de 4% de água, em relação à acroleína, pode ser vantajosamente recuperado por retirada ao nível de um prato intermédio situado entre a ração da coluna e a cabeça da coluna, como é descrito, por exemplo, no documento EP 1 300 384.

[0099] Opcionalmente, no caso em que a corrente aquosa proveniente do etapa (a) é gasosa, o resfriamento operado na corrente aquosa proveniente do etapa (a) pode ser realizado a uma temperatura tal que a acroleína conserve majoritariamente a sua forma gasosa e que se forme uma fase líquida que contém uma parte da água e a maior parte dos compostos que têm um ponto de ebulição superior ao da água, entre os quais, por exemplo, o ácido acrílico e a glicerina. Esta temperatura está tipicamente compreendida entre 50°C e 100°C. A fase líquida é então separada da fase gasosa, que contém a maior parte da acroleína. Esta etapa de resfriamento pode também ser realizado em uma coluna de enchimento ou de pratos. Pode-se injetar à cabeça desta coluna uma pequena corrente de líquido, por exemplo, uma solução aquosa. Na base desta coluna, recupera-se uma corrente de líquido que contém as impurezas pesadas como, por exemplo, a glicerina e o ácido acrílico. À cabeça desta coluna sai uma corrente gasosa aquosa que contém a maior parte da acroleína. A corrente gasosa que contém a acroleína é em seguida absorvida em água, como foi descrito anteriormente.

[00100] De acordo com uma segunda alternativa, o etapa (b) consiste em uma purificação parcial da corrente aquosa gasosa que contém a acroleína obtida no etapa (a), compreendendo um resfriamento da referida corrente gasosa e a separação de uma corrente líquida constituída pela maior parte da água e do ácido acrílico, e uma corrente gasosa que contém menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína, e de preferência menos de 7% de água, em relação à acroleína, e de preferência menos de 4% de água, em relação à acroleína. Pode-se, como é descrito na patente EP 022 697, efetuar uma primeira lavagem da corrente gasosa aquosa proveniente do etapa (a) com uma pequena quantidade de água, em uma

coluna de lavagem, para eliminar o ácido acrílico, seguida de um resfriamento da corrente a uma temperatura que varia geralmente de 0°C a 50°C, para condensar a fase aquosa, ficando a maior parte da acroleína sob a forma gasosa, em seguida um esgotamento da fase aquosa para recuperar a acroleína arrastada na água.

[00101] Pode-se igualmente utilizar uma coluna de resfriamento, tal como é descrito na patente EP 751 110: a corrente gasosa proveniente do etapa (a) é introduzida na base de um coluna, da qual se retira na base um líquido cuja temperatura é inferior, em alguns graus, ao ponto de orvalho da mistura gasosa da ração, líquido esse que é em parte resfriado e depois injetado à cabeça da coluna, a outra parte do líquido é enviada para uma coluna de esgotamento para recuperar a acroleína. A corrente gasosa obtida à cabeça da coluna de esgotamento é reenviada à coluna de resfriamento com a corrente gasosa de ração. A corrente gasosa que sai da cabeça da coluna de resfriamento é resfriada a uma temperatura geralmente de 0°C a 50°C, e os líquidos condensados são reenviados à cabeça da coluna de resfriamento.

[00102] Estes dois dispositivos permitem obter uma mistura gasosa de acroleína, de gases leves e de gases não condensáveis, que contém menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína, e de preferência menos de 7% de água, em relação à acroleína, e de preferência menos de 4% de água, em relação à acroleína. Na medida em que a acroleína não foi separada dos gases não condensáveis nem de impurezas ligeiras, a separação dos gases não condensáveis é efetuada no etapa (c) e a das impurezas ligeiras é efetuada no etapa (d).

[00103] De acordo com uma terceira alternativa, o etapa (b) consiste em uma purificação da corrente de acroleína proveniente do etapa (a), por destilação. Esta terceira alternativa é vantajosamente realizada quando a corrente proveniente do etapa (a) contém poucos gases não condensáveis.

[00104] A corrente gasosa proveniente do etapa (a) é parcialmente resfriada por meio de um ou vários trocadores de calor. É em seguida injetada em uma coluna de destilação que compreende um condensador, que permite resfriar a corrente que sai à cabeça da coluna de destilação a uma temperatura de -10°C a 20°C, a uma

pressão de 1 a 3 bars, e um reaquecedor que permite ter uma temperatura de base de 100°C a 130°C. A taxa de refluxo da coluna é vantajosamente de 2 a 30. Na base recupera-se uma corrente constituída por água e impurezas pesadas. À saída do condensador de cabeça, recupera-se uma fase gasosa constituída por gases não condensáveis (azoto, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono), que é eliminada, e uma fase líquida constituída por mais de 75% em massa de acroleína e menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína, e de preferência mais de 82% em massa de acroleína e menos de 7% de água, em relação à acroleína, e mais preferencialmente mais de 95% em massa de acroleína e menos de 4% de água, em relação à acroleína. Esta fase líquida é na maior parte reenviada à coluna para fazer o refluxo, e em parte é retirada para alimentar o etapa (c). Em alternativa, o condensador de cabeça da coluna de destilação pode funcionar a uma temperatura mais elevada, de 30°C a 80°C: neste caso, a corrente líquida que sai do condensador é reenviada à coluna para fazer o refluxo, e a corrente gasosa, que contém a acroleína e os gases não condensáveis, é resfriada em um segundo condensador que funciona a uma temperatura de -10°C a +20°C, de maneira a recuperar uma fase gasosa constituída por gases não condensáveis (azoto, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono), que é eliminada, e uma fase líquida constituída por mais de 75% em massa de acroleína e menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína, e de preferência mais de 82% em massa de acroleína e menos de 7% de água, em relação à acroleína, e mais preferencialmente mais de 95% em massa de acroleína e menos de 4% de água, em relação à acroleína. Opcionalmente, a fase líquida pode sofrer uma retificação complementar para diminuir o seu teor de água, e/ou uma estabilização para diminuir o seu teor de gases leves.

[00105] O etapa (c) do processo de acordo com a invenção consiste em fazer reagir a corrente de acroleína líquida ou gasosa obtida no etapa (b), com metilmercaptano, na presença de um catalisador. A reação é efetuada em fase líquida na presença de um catalisador básico, geralmente na ausência de solvente, a uma temperatura que varia de preferência de 20°C a 60°C, com um ligeiro excesso

de MSH. São catalisadores utilizáveis, por exemplo, as bases orgânicas, eventualmente combinadas com um ácido orgânico. Podem citar-se, por exemplo, as bases orgânicas selecionadas entre as aminas, tais como as que são descritas no pedido WO 96/40631, as bases orgânicas de tipo N-alquilmorfolina descritas no documento EP 1 556 343, ou os sistemas constituídos por um composto básico e um composto ácido em relações molares inferiores a 0,3/1 descritos no documento EP 1 408 029. De preferência, utiliza-se como catalisador a piridina associada ao ácido acético.

[00106] Esta reação pode ser realizada de diferentes modos, de forma descontínua ou contínua. A acroleína líquida ou gasosa e o metilmercaptano são introduzidos em simultâneo (no tempo ou no espaço), ou sucessivamente, no reator ou coluna de reação. Vantajosamente, são introduzidos sobre um resíduo de MMP proveniente de uma porção anterior, ou em uma corrente de MMP reciclado se se realizar a reação de forma contínua. Foram descritos numerosos processos, que podem ser utilizados para realizar esta etapa (c).

[00107] Em virtude da purificação da corrente de acroleína utilizada para efetuar a reação com o metilmercaptano, é possível obter rendimentos elevados de MMP, geralmente superiores aos obtidos com um processo direto para a fabricação de MMP a partir de glicerina.

[00108] O MMP assim obtido pode ser utilizado tal qual ou purificado em uma etapa (d), por exemplo, por destilação. Separa-se assim as impurezas ligeiras e produtos pesados sulfurosos, que são em seguida incinerados.

[00109] A reação do MMP, eventualmente purificado, com o ácido cianídrico ou com o cianeto de sódio, é efetuada de acordo com condições bem conhecidas dos peritos na técnica, segundo as sínteses de Bücherer ou de Strecker, para conduzir, ou à metionina, ou ao hidroxianálogo da metionina, após a transformação do produto de reação, como é descrito no documento "Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés", J 6 410-1 a 9.

[00110] De acordo com um modo de realização preferido do processo de acordo com a invenção, o etapa (e) é efetuado por reação do MMP com o ácido cianídrico

na presença de carbonato de amônio, para formar um composto de hidantoína, em seguida a saponificação com o hidrogenocarbonato de potássio ou carbonato de potássio, que conduzem ao metioninato de potássio, o qual, após a acidificação com o ácido carbônico, conduz à D,L-metionina, que cristaliza.

[00111] De acordo com um outro modo de realização do processo de acordo com a invenção, o etapa (e) é realizado por reação de MMP com HCN, com uma catálise com piridina ou com uma combinação de piridina com ácido acético, que conduzem a um composto de cianidrina, o qual é em seguida hidrolisado em meio de ácido sulfúrico, em duas etapas sucessivos, utilizando uma primeira temperatura baixa (a cerca de 50°C), e uma segunda temperatura mais elevada (cerca de 100°C). O hidroxianálogo da metionina é isolado em seguida, ou por extração, por exemplo, com um solvente, tal como a metilisobutilcetona ou a metiletilcetona, ou por acidificação com ácido sulfúrico, seguida de uma decantação para eliminar o sulfato de amônio, seguida de uma cristalização do hidroxianálogo da metionina.

[00112] A metionina (ou o hidroxianálogo da metionina) obtida de acordo com o processo da invenção, é utilizada para preparar composições destinadas à ração da criação ou à ração animal.

[00113] A invenção é descrita mais em pormenor com referência aos exemplos seguintes, que são dados a título puramente ilustrativo e de modo algum limitativo.

EXEMPLOS

[00114] EXEMPLO 1

[00115] Uma solução aquosa a 20% em massa de glicerina (742 g/h) é vaporizada por passagem em um trocador com uma temperatura de superfície de 350°C, em seguida é injetada à pressão atmosférica, conjuntamente com uma corrente de ar de débito 100 litros normais por hora, em um reator tubular em leito fixo, de 30 mm de diâmetro interior, mantido a 320°C e que contém 537 gramas de zircônio tungstado (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

[00116] Os gases quentes absorvidos são enviados para uma coluna de absorção, na qual se injetam à cabeça 742 g/h de água com uma recirculação e que compreende um trocador externo, de tal maneira que a temperatura à cabeça da

coluna seja de 20°C. A corrente líquida, que contém cerca de 5% de acroleína, é em seguida injetada em uma torre de destilação que funciona à pressão atmosférica. A fase vapor é condensada e recuperam-se 87 g/h de um líquido que contém cerca de 85% de acroleína, 2,4% de formaldeído, 8% de acetaldeído, 1,2% de propionaldeído, 0,2% de acetona, 0,2% de álcool alílico, e 3% de água.

[00117] Num reator de 500 ml, introduz-se uma carga de 50 g de MMP, em seguida 1,7 g de uma mistura de piridina a 48% em massa em ácido acético. A uma temperatura de reação de 60°C, introduzem-se simultaneamente, em um período de 30 minutos, sob agitação, 200 g da solução de acroleína a 85% obtida acima, e 149,8 g de metilmercaptano a 99,5%, em seguida deixa-se reagir mais 10 minutos a esta temperatura, antes de se retificar a mistura a pressão reduzida, a 15 mm Hg. Recupera-se uma fração que ferve a cerca de 65°C, de 353 g de MMP, cuja pureza é estimada em 99%. O acetaldeído, o propionaldeído, a acetona e o álcool alílico são destilados a temperatura mais baixa. O rendimento químico de transformação da glicerina em MMP eleva-se a 78%. Utilizando metilmercaptano proveniente de biomassa, é possível obter MMP que contém 100% de carbono renovável.

[00118] EXEMPLO 2

[00119] Num reator fechado, introduzem-se 860 g de uma solução aquosa de carbonato de amônio, que contém 7,8% de amoníaco e 12,4% de dióxido de carbono. Depois de se ter aquecido a 90°C e sob agitação vigorosa, injetam-se progressivamente 105 g de MMP produzido no exemplo 1 e 28,5 g de ácido cianídrico. Leva-se em seguida a mistura a 110°C durante 1 hora. Resfria-se a 80°C, em seguida desgaseifica-se lentamente o reator, de maneira a levar a mistura, que contém a 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína, à pressão atmosférica. Adicionam-se 900 g de uma solução a 40% de hidrogenocarbonato de potássio e leva-se a 180°C, sob 8 bars, durante 20 minutos. A mistura é em seguida expandida progressivamente à pressão atmosférica e uma parte da água é evaporada, de maneira que a mistura contenha cerca de 20% de metioninato de potássio. Resfria-se então a cerca de 25°C e injeta-se dióxido de carbono a uma pressão de 2-3 bars, de maneira a baixar o pH para 5,6. Obtém-se uma suspensão que é filtrada. O sólido

recuperado é lavado e depois é seco. Recuperam-se 98 gramas de D,L-metionina. O filtrado é recuperado, concentrado e pode ser reciclado na solução que contém a 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína.

[00120] EXEMPLO 3

[00121] Num reator agitado introduzem-se 420 g de MMP produzido no exemplo 1, assim como 1,7 g de uma mistura de piridina a 48% em ácido acético. Injetam-se, em um período de 45 minutos, 111 g de ácido cianídrico, mantendo ao mesmo tempo a temperatura entre 35°C e 40°C, depois aquece-se durante 30 minutos a 45°C. A mistura obtida, constituída principalmente por ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)-butírico, é adicionada em um período de 45 minutos, a 60°C, a 591 g de uma solução aquosa a 66% de ácido sulfúrico. Mantém-se sob agitação 10 minutos a 65°C, em seguida adicionam-se 380 g de água quente a 80°C e agita-se durante 2 horas a 90°C. A mistura reativa é em seguida extraída com 1480 g de metilisobutilcetona. A fase superior é em seguida evaporada a 70°C sob vácuo, para dar 637 g de ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)-butírico a 88% em água (hidroxianálogo da metionina).

[00122] EXEMPLO 4

[00123] Uma solução aquosa a 33% de glicerina (450 g/h) é vaporizada por passagem em um trocador com uma temperatura de superfície de 350°C, em seguida é injetada à pressão atmosférica, conjuntamente com uma corrente de ar de 100 litros normais por hora e uma corrente de dióxido de carbono de 50 litros normais por hora, em um reator tubular de leito fixo, de 30 mm de diâmetro interior, mantido a 320°C e que contém 537 gramas de zircônia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

[00124] Os gases quentes são enviados à base de uma coluna de resfriamento semelhante à descrita na patente EP 751 110, com um resfriamento externo por recirculação. A temperatura de base é de 65°C. A solução aquosa de base é aquecida a 90°C e é esgotada com uma ligeira corrente de nitrogênio, de maneira a obter-se na base uma solução aquosa que contém 150 ppm de acroleína. Os gases provenientes deste esgotamento (compreendendo o nitrogênio, a acroleína e água)

são enviados para a coluna de resfriamento.

[00125] Os gases que saem da cabeça da coluna de resfriamento, contendo 16% molar de acroleína, 1,5% molar de água (ou seja, uma relação em massa de água/acroleína de 0,035) em uma mistura de nitrogênio, CO₂, CO, acetaldeído e O₂, são enviados à base de uma coluna de absorção alimentada à cabeça com MMP resfriado a -10°C. A carga da coluna é enviada a um reator agitado em contínuo, no qual se injetam 64,5 g/h de metilmercaptano e 0,8 g/h de uma mistura de piridina a 48% em massa em ácido acético. A reação é realizada na fase líquida. O MMP produzido é retificado a pressão reduzida, a 15 mm Hg, e recupera-se uma fração que ferve a cerca de 65°C.

[00126] O rendimento químico de transformação da glicerina em MMP eleva-se a 76%.

[00127] EXEMPLO 5

[00128] Uma solução aquosa a 25% de glicerina (742 g/h) é vaporizada por passagem em um trocador com uma temperatura de superfície de 350°C, em seguida é injetada a 2,8 bars absolutos, conjuntamente com uma corrente de oxigênio de 10 litros normais por hora, em um reator tubular de leito fixo, de 30 mm de diâmetro interior, mantido a 320°C e que contém 500 gramas de zircônia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

[00129] Os gases quentes provenientes do reator são resfriados a 150°C, depois são enviados ao terço superior da altura de uma coluna de destilação de 10 pratos, que compreende à cabeça um condensador que resfria a 67°C, a 2 bars absolutos. Na base desta coluna recupera-se uma corrente de 630 g/h, que contém água e as impurezas pesadas. Na saída do condensador de cabeça recupera-se uma fase líquida (1540 g/h), que se reinjeta totalmente na coluna, e uma corrente gasosa. A referida corrente gasosa é resfriada a 5°C por meio de um segundo condensador, que permite deixar escapar os gases não condensáveis (CO, CO₂ e O₂) e recuperar 108 g/h de um líquido que contém 83% de acroleína e 5,5% de água.

[00130] Esta corrente de acroleína, assim como uma corrente de 80 g/h de metilmercaptano e 0,8 g/h de uma mistura de piridina a 10% em massa em ácido

acético, são injetadas em uma coluna de enchimento, resfriada a 30°C e dotada de uma recirculação de uma parte do líquido que sai na base, para a cabeça. A outra parte do líquido que sai na base é em seguida estabilizada, em seguida é retificada a pressão reduzida, a 15 mm Hg, e recupera-se uma fração que ferve a cerca de 65°C, constituída por MMP, que tem uma pureza de 98%.

[00131] O rendimento químico de transformação da glicerina em MMP eleva-se a 75%.

[00132] EXEMPLO 6 (comparativo)

[00133] Uma solução aquosa, a 20% em massa, de glicerina (742 g/h) é vaporizada por passagem em um trocador com uma temperatura de superfície de 350°C, em seguida é injetada à pressão atmosférica, conjuntamente com uma corrente de ar com o débito de 100 litros normais por hora, em um reator tubular de leito fixo, de 30 mm de diâmetro interior, mantido a 320°C e que contém 537 gramas de zircônia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

[00134] Os gases quentes absorvidos são enviados para uma coluna de absorção, na qual se injetam, à cabeça, 742 g/h de água, com uma recirculação e compreendendo um trocador externo, de tal maneira que a temperatura à cabeça da coluna seja de 20°C. A corrente líquida, que contém cerca de 5% de acroleína, é em seguida injetada em uma torre de destilação que funciona à pressão atmosférica, que compreende menos pratos que a do exemplo 1. A fase vapor é condensada e recuperam-se 101 g/h de um líquido que contém cerca de 73,5% de acroleína, 2,0% de formaldeído, 6,9% de acetaldeído, 1,0% de propionaldeído, 0,2% de acetona, 0,2% de álcool alílico, e 16,2% de água, ou seja, um teor de água de 22% em massa, em relação à acroleína.

[00135] Em um reator de 500 ml, introduz-se uma carga de 50 g de MMP, em seguida 1,7 g de uma mistura de piridina a 48% em massa em ácido acético. A uma temperatura de reação de 60°C, introduzem-se simultaneamente, em um período de 30 minutos, sob agitação, 200 g da solução de acroleína a 73,5% obtida acima, e 139 g de metilmercaptano a 99,5%, em seguida deixa-se reagir mais 10 minutos a esta temperatura, antes de retificar a mistura a pressão reduzida, a 15 mm Hg. Recupera-se uma fração que ferve a cerca de 65°C, de 161 g de MMP, cuja pureza

é estimada em 98%. O rendimento químico de transformação da glicerina em MMP eleva-se a 33%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de metilmercaptopropionaldeído, por adição de metilmercaptano à acroleína, caracterizado pelo fato de pelo menos um entre a acroleína e o metilmercaptano utilizados nesta reação ser obtido por uma reação ou uma sucessão de reações, a partir de biomassa, o dito processo compreendendo pelo menos as seguintes etapas:

(a) a desidratação da glicerina a acroleína usando uma solução aquosa de glicerina, na presença de um catalisador ácido,

(b) a purificação da corrente aquosa proveniente do etapa (a) para se obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, e mais preferencialmente menos do que 4% em massa de água, em relação à acroleína,

(c) a reação da corrente de acroleína obtida no etapa (b) com metilmercaptano na presença de um catalisador,

(d) eventualmente a purificação do produto obtido no etapa (c).

2. Processo para a fabricação da metionina ou do hidroxianálogo da metionina, por reação do ácido cianídrico ou do sal de sódio do ácido cianídrico com o metilmercaptopropionaldeído, tendo o metilmercaptopropionaldeído sido obtido por adição de metil-mercaptano com a acroleína, caracterizado pelo fato de pelo menos um dentre a acroleína, o metilmercaptano ou o ácido cianídrico utilizados ter sido obtido por uma reação ou uma sucessão de reações, a partir da biomassa, o dito processo compreendendo pelo menos as seguintes etapas:

(a) a desidratação de glicerina a acroleína usando uma solução aquosa de glicerina, na presença de um catalisador ácido,

(b) a purificação da corrente aquosa proveniente do etapa (a) para se obter uma corrente de acroleína que contém menos de 15%, de preferência menos de 7% e mais preferencialmente menos do que 4% em massa de água, em relação à acroleína,

(c) a reação da corrente de acroleína obtida no etapa (b) com metilmercaptano, na presença de um catalisador,

- (d) eventualmente, a purificação do produto obtido no etapa (c),
- (e) a reação do produto obtido nas etapas (c) ou (d) com ácido cianídrico, ou com cianeto de sódio,
- (f) a transformação do produto obtido em (e) em metionina ou em hidroxianálogo da metionina, e a sua purificação.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de se obter a acroleína por desidratação da glicerina.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o etapa (b) compreender uma absorção na água ou em uma corrente aquosa reciclada, para deixar sair à cabeça os gases não condensáveis e se recuperar na base uma solução aquosa de acroleína diluída, em seguida uma separação água/acroleína por destilação, para se obter à cabeça uma corrente gasosa ou líquida que contém mais de 80% em massa de acroleína e menos de 15% em massa de água, em relação à acroleína.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o etapa (b) consistir em uma purificação parcial da corrente aquosa gasosa que contém a acroleína obtida no etapa (a), compreendendo um resfriamento da referida corrente gasosa e a separação de uma corrente líquida constituída pela maior parte da água e do ácido acrílico, e uma corrente gasosa que contém menos de 15%, de preferência menos de 7%, com maior preferência ainda menos de 4% em massa de água, em relação à acroleína.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o etapa (b) consistir em uma purificação da corrente de acroleína proveniente do etapa (a), por destilação.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o etapa (c) ser realizado em fase líquida, na presença de um catalisador básico, na ausência de solvente, a uma temperatura que varia de preferência de 20°C a 60°C, com um ligeiro excesso de metilmercaptano.