

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 64482

Patent dodatkowy  
do patentu

Kl. 12 q, 6/01

Zgłoszono: 11.VII.1967 (P 121 636)

Pierwszeństwo: 14.VII.1966 Holandia

MKP C 07 c, 101/02

Opublikowano: 15.I.1972

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Józef Aloys Thoma, Joseph Adriaan Marie Jan Coonen

Właściciel patentu: Stamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

## Sposób wytwarzania metioniny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metioniny na drodze jednostopniowej reakcji aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego z cyjanowodorem lub cyjankiem, w ciekłym środowisku zawierającym amoniak lub sól amonową i wodę i następnie hydrolizy otrzymanego nitrilu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylmerkaptomasłowego.

Z opisu patentowego nr 55 201 znany jest sposób przekształcania aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego w nitril kwasu  $\gamma$ -metylmerkaptomasłowego w wodnym środowisku nasyconym amoniakiem. Cechą tego sposobu jest to, że podczas całego okresu trwania przemiany do wodnego środowiska reakcji trzeba wprowadzać amoniak, aby utrzymać stan nasycenia. Zabieg ten jest niedogodny przy pracy na skalę techniczną, a poza tym wadą tego procesu jest stosunkowo niska wydajność produktu, wynosząca około 87% wydajności teoretycznej.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 131 210 znany jest sposób przemiany aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego w nitril kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylmerkaptomasłowego polegający na tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze od  $-10$  do  $50^{\circ}\text{C}$  w środowisku ciekłym, składającym się z amoniaku i z wody w ilości tylko takiej, jaka powstaje w czasie reakcji. W przykładach zawartych w tym opisie podano, że w temperaturze pokojowej w ciągu  $1\frac{1}{2}$  godziny osiąga się wydajność nitrilu metioninowego prawie równą wydajności teoretycznej.

Stwierdzono jednakże, że reakcja ta prowadzona w temperaturze pokojowej w ciągu  $3\frac{1}{2}$  godzin, umożliwia

2

uzyskiwanie nitrilu metioninowego z wydajnością wynoszącą tylko około 87% wydajności teoretycznej. Badania wykazały, że powodem tego jest niecałkowita przemiana aldehydu na nitril metioninowy i że przy prowadzeniu reakcji w ciągu dłuższego czasu można uzyskać wydajność powyżej 90%, a po upływie  $4\frac{1}{2}$  godziny w temperaturze pokojowej wydajność jest prawie równa teoretycznej. Dalsze badania wykazały, że w temperaturze  $0-60^{\circ}\text{C}$  można uzyskać wydajność powyżej 90%, jeżeli reakcję prowadzi się w ciągu odpowiednio długiego czasu.

Stwierdzono również, że do uzyskania wysokiej wydajności nitrilu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylmerkaptomasłowego stosowanie ciekłego środowiska reakcji, składającego się z amoniaku i wody wyłącznie powstającej w czasie reakcji, wcale nie jest konieczne. Również bowiem przy użyciu środowiska z amoniakiem oraz wody w ilości większej niż ta, jaka powstaje w czasie reakcji, można w temperaturze  $0-60^{\circ}\text{C}$  wytwarzać nitril metioninowy z wydajnością tego samego rzędu, co w przypadku stosowania środowiska według powołanego opisu patentowego. Stosunek wagowy amoniaku do wody w ciekłym środowisku powinien jednak być w czasie reakcji większy niż 1 : 1.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wad znanych sposobów wytwarzania nitrilu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylmerkaptomasłowego i umożliwia wytwarzanie tego nitrilu, a tym samym i metioniny, z wysoką wydajnością. Sposób ten polega na tym, że reakcję aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego z cyjanowodorem lub

cyjankiem prowadzi się w ciekłym środowisku zawierającym amoniak lub sól amonową i wodę, w temperaturze 0–60°C, pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 3 atm, przy czym stosunek wagowy amoniaku do wody w ciekłym środowisku reakcji powinien być większy niż 1:1 i reakcję prowadzi się do wytworzenia powyżej 1 mola nitrylu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -merkaptomasłowego na 1 mol aldehydu.

Proces według wynalazku przebiega korzystnie zwłaszcza w temperaturze 15–40°C. Ciśnienie, pod którym prowadzi się reakcję, zależy od stosunku wagowego amoniaku do wody w ciekłym środowisku i im większy jest ten stosunek, tym wyższe stosuje się ciśnienie, przy innych warunkach procesu takich samych. Maksymalny stosunek amoniaku do wody osiąga się wtedy, gdy ciekły czynnik zawiera tylko wodę powstającą w czasie reakcji.

Zgodnie z wynalazkiem można stosować różne stosunki ilościowe aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego do ciekłego czynnika. Im większa jest ilość tego czynnika w stosunku do ilości aldehydu, tym więcej amoniaku należy stosować, przy określonym stosunku ilości amoniaku do wody w ciekłym czynieku. Najlepsze wyniki uzyskuje się, gdy stosuje się taką ilość ciekłego czynnika, że po zakończonej reakcji na 1 g nitrylu metioninowego znajduje się 1,2–1,7 ciekłego czynnika. Hydrolizę otrzymanego nitrylu metioninowego i dalszą przeróbkę mieszaniny poreakcyjnej można prowadzić w dowolny, znany sposób.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku, przy czym sposób ten może być stosowany jako ciągły lub nieciągły.

**Przykład I.** Do autoklawu, wyposażonego w mieszadło, przez przewód doprowadzający z zaworem odcinającym wprowadza się 1,8 mola cyjanowodoru i 2 litry ciekłego amoniaku. Następnie w temperaturze pokojowej, mieszając, wtłacza się do autoklawu przez przewód doprowadzający w ciągu 10 minut 1,5 mola aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego i po zamknięciu zaworu miesza w temperaturze około 20°C w ciągu 4½ godziny. Po upływie tego czasu ciśnienie w autoklawie wynosi około 9 ata, a stosunek wagowy amoniaku do wody wynosi około 43:1. Następnie autoklaw otwiera się i większą część amoniaku odprowadza przez odparowanie. Pozostałą w autoklawie mieszaninę zawierającą nitryl metioninowy traktuje się powoli w temperaturze 25°C 1425 g 50% kwasu siarkowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1½ godziny. Uzyskuje się 1675 g produktu zawierającego w stosunku wagowym 13,1% metioniny, co w przeliczeniu na pierwotną ilość aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego stanowi wydajność wynoszącą 98% wydajności teoretycznej.

Jeżeli w podanych wyżej warunkach prowadzi się proces nie w ciągu 4½ lecz w ciągu 1½ godziny, wówczas otrzymuje się 1681 g produktu reakcji o zawartości metioniny 11,5% w stosunku wagowym, czyli wydajność wynosi tylko 86,5%. Podobne wyniki uzyskuje się stosując zamiast cyjanowodoru mieszaninę cyjanku sodowego i chlorku amonowego.

**Przykład II.** Do opisanego w przykładzie I autoklawu wprowadza się 15 g cyjanowodoru i 90 g ciekłego amoniaku, po czym mieszając w temperaturze pokojowej wtłacza się do autoklawu w ciągu 25 minut

0,5 mola aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego. Następnie zamyka się zawór w przewodzie doprowadzającym i mieszając w ciągu 30 minut doprowadza się temperaturę mieszaniny w autoklawie do 30°C i w tej temperaturze miesza dalej w ciągu 5½ godziny. Po upływie tego czasu ciśnienie w autoklawie wynosi około 10 ata, a stosunek wagowy amoniaku do wody wynosi około 9:1. Autoklaw otwiera się i odparowuje większą część amoniaku, a pozostałą mieszaninę traktuje powoli w temperaturze 25°C 475 g 50% kwasu siarkowego i następnie ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1½ godziny. Otrzymuje się 559 g produktu reakcji o zawartości metioniny 13,2% w stosunku wagowym, co w przeliczeniu na aldehyd oznacza wydajność 99%. Otrzymany produkt zobojętnia się następnie w temperaturze 20°C 20% roztworem wodnym amoniaku do wartości pH = 6. Odsacza się wytrąconą metioninę, a z przesączu, zawierającego w stosunku wagowym około 40% siarczanu amonowego i pewną ilość metioniny, można odzyskać metioninę przez ekstrakowanie wodnym, około 70% roztworem etanolu w temperaturze 70°C. Etanol oddestylowuje się, a pozostałość miesza z odsączoną uprzednio metioniną i przekrystalizowuje z wody. Otrzymuje się 73,5 g metioniny o czystości 99,5%.

**Przykład III.** Do autoklawu opisanego w przykładzie I wprowadza się 15 g cyjanowodoru, 74 g ciekłego amoniaku i 50 g wody, po czym mieszając w temperaturze 30°C wtłacza się w ciągu 25 minut 0,5 mola aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego, a następnie miesza mieszaninę w zamkniętym autoklawie w ciągu 4½ godziny w temperaturze 30°C. Po upływie tego czasu ciśnienie w autoklawie wynosi około 3,5 ata, a stosunek wagowy amoniaku do wody wynosi około 1,1:1. Autoklaw otwiera się i odparowuje amoniak, a pozostałą mieszaninę traktuje powoli w temperaturze 25°C 445 g 57% kwasu siarkowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1½ godziny. Otrzymuje się 580 g produktu zawierającego w stosunku wagowym 12,45% metioniny, co w przeliczeniu na pierwotnie użyty aldehyd oznacza wydajność wynoszącą 97% wydajności teoretycznej.

**Przykład IV.** Do autoklawu opisanego w przykładzie I wprowadza się 15 g cyjanowodoru, 89 g ciekłego amoniaku i 40 g wody, po czym w temperaturze 20°C, mieszając wtłacza się w ciągu 25 minut 0,5 mola aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego. W zamkniętym autoklawie miesza się w ciągu 4½ godziny w temperaturze 30°C. Po upływie tego czasu ciśnienie w autoklawie wynosi około 5 ata, a stosunek wagowy amoniaku do wody wynosi około 1,6:1. Następnie autoklaw otwiera się, odparowuje amoniak, a pozostałość traktuje powoli w temperaturze 25°C 440 g 57% kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 1½ godziny pod chłodnicą zwrotną. Otrzymuje się 565 g produktu, który zawiera 12,9% wagowych metioniny, co odpowiada wydajności 98% w przeliczeniu na aldehyd.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metioniny na drodze jedno-stopniowej reakcji aldehydu  $\beta$ -metylmerkaptopropionowego z cyjanowodorem lub cyjankiem, w ciekłym środowisku zawierającym amoniak lub sól amonową i wo-

dę i następnie hydrolizy otrzymanego nitrylu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylomerkapto-masłowego, **znamienny tym**, że aldehyd  $\beta$ -metylomerkaptopropionowy przeprowadza się w nitryl kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylomerkapto-masłowego w temperaturze 0—60°C, a korzystnie w temperaturze 15—40°C, pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 3 atm, w ciekłym środowisku, w którym stosunek wagowy amoniaku do wody jest większy niż 1:1, przy

czym reakcję prowadzi się do wytworzenia powyżej 0,9 mola nitrylu na 1 mol aldehydu, a otrzymany nitryl hydrolizuje się w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się taką ilość ciekłego środowiska w stosunku do ilości aldehydu, aby pod koniec reakcji na 1 g nitrylu kwasu  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metylomerkapto-masłowego przypadało 1,2—1,7 g ciekłego środowiska.