

(11) *Número de Publicação:* PT 89776 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C07C323/00 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.02.21	(73) <i>Títular(es):</i> RHINE-POULENC NUTRITION ANIMALE AVENUE EDOUARD VAILLANT F-03600 COMMENTRY FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.02.22 ES 8800496	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.10.04	(72) <i>Inventor(es):</i> JAVIER AZAGRA HERNANDEZ ES LUIS RUIZ MORENO ES
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 09/93 1993.09.13	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUIS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO
2-HIDROXI-4-METILTIO-BITÍRICO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 89 776

REQUERENTE: SOCIEDAD DE DESARROLLO TÉCNICO INDUSTRIAL, espanhola, com sede em Poligono Villalonquejar, C/.Merindad de Castilla la Vieja, s/n, 09080 Burgos, Espanha.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO 2-HIDROXI-4-METILTIO-BUTÍRICO " .

INVENTORES: Javier Azagra Hernandez e Luís Ruiz Moreno.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. Espanha, em 22 de Fevereiro de 1988, sob o n.º. 88 00496.

SOCIEDAD DE DESARROLLO TECNICO INDUSTRIAL

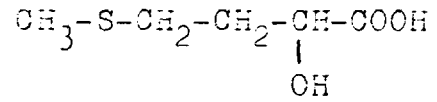
"PROCESO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO
2-HIDROXI-4-METILTIO-BUTÍRICO"

A) OBJEITO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo aperfeiçoado para a preparação de soluções aquosas do ácido DL-2-hidroxi-4-metiltio-butírico, que possuem menor intensidade de cor e cheiro, menor viscosidade e uma boa estabilidade térmica, em comparação com o mesmo produto preparado por outros processos conhecidos.

B) ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O ácido 2-hidroxi-4-metiltio-butírico (de aqui em diante, na presente memória descritiva, designado por AHMTB) tem a fórmula



É um produto conhecido análogo ao aminoácido essencial DL-metionina, que tem como principal utilidade a utilização como suplemento alimentar de rações para animais. De maneira diferente do aminoácido, não é directamente utilizado pelo organismo na síntese proteica, tendo de ser trans

formado anabolicamente no aminoácido para poder ser utilizado como tal.

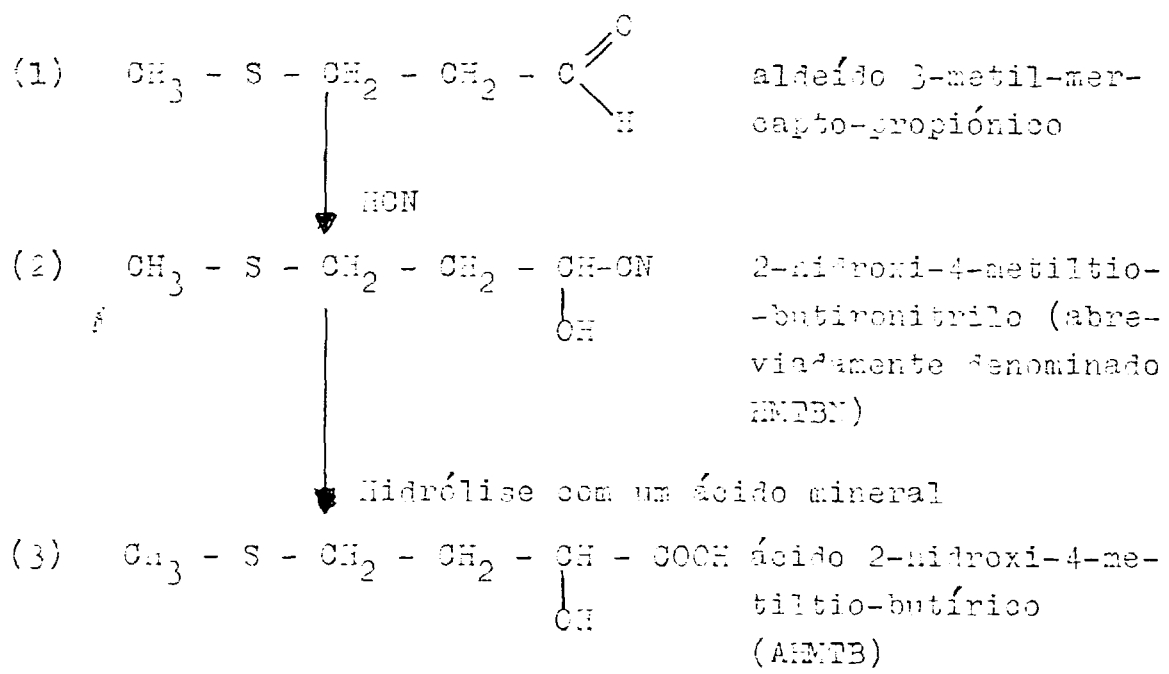
O AHMTB não se emprega na forma pura, mas sob diversas formas, a saber:

- 1) concentrados que contêm uma mistura dos sais de cálcio e de amónio do referido AHMTB, água e sulfato de cálcio, como é o caso das patentes de invenção norte-americanas Números 2 745 745 e 2 938 053 e das patentes de invenção britânicas Números 722 024 e 915 193;
- 2) soluções aquosas ácidas com uma concentração de 85 - 90% em peso de AHMTB, como se descreve nas patentes de invenção norte-americanas Números 4 353 924 e 3 773 927; e
- 3) o sal de cálcio do AHMTB obtido pelo processo da patente de invenção norte-americana Número 3 175 000, de 23 de Março de 1965.

c) ESTADO DA TÉCNICA ANTERIOR

O processo geral para a obtenção do AHMTB a partir do aldeído 3-metil-mercaptopropiónico encontra-se descrito resumidamente no seguinte esquema:

.../...



está amplamente descrito na bibliografia de patentes, concretamente nas patentes de invenção norte-americanas Números 2 745 745 e 2 938 053, nas quais a operação 2) → 3) do esquema anterior implica a passagem pela amida intermédia, a qual, mediante hidrólise adicional, origina o AMMTB. Não obstante, dependendo das condições de hidrólise empregadas, obtém-se o ácido livre ou a amida intermédia.

Esta reacção de hidrólise do nitrilo também é descrita nas patentes de invenção norte-americanas Números 4 353 924 e 3 175 000, em que especificamente se emprega ácido sulfúrico e 3 773 927, em que se emprega ácido clorídrico.

As referidas patentes de invenção da técnica anterior também descrevem as condições operativas do processo, tais como a temperatura, o tempo e as relações molares de ácido mineral para nitrilo. Nestas patentes de invenção da técnica anterior, uma vez obtido o AMMTB por meio da reacção de hidrólise, este é isolado sob a forma que se indica

em B) (sais ou solução aquosa) mediante as operações a que se fará referência mais adiante, ao comparar os referidos processos da técnica anterior com o processo de acordo com a presente invenção.

Finalmente, os pedidos de patente de invenção europeia Números O 142 488 e O 143 100, depositados ambos no dia 13 de Novembro de 1984, referem-se especificamente à obtenção de formas líquidas do AHMTB por processos de extração com dissolventes do referido AHMTB da mistura reacional resultante da hidrólise do AHMTB realizada, no primeiro caso, com ácido sulfúrico e, no segundo caso, com um ácido mineral. Ambos os pedidos de patente de invenção europeia descrevem com todo o pormenor as condições mediante as quais se leva a cabo a extração com dissolvente, assim como a natureza precisa dos dissolventes empregados.

No entanto, os processos da técnica anterior recolhidos nas patentes e pedidos de patente de invenção citados apresentam diversos inconvenientes derivados do modo específico de realizar o isolamento do produto final AHMTB. Estes inconvenientes podem resumir-se da seguinte forma:

- a) presença de oligómeros do AHMTB com o concomitante mau cheiro, cor e baixa riqueza em ácido livre;
- b) excessiva viscosidade;
- c) presença de partículas finas de sulfato de cálcio e/ou de sais inorgânicos solúveis que impurificam o produto;
- d) custo elevado do produto final, como consequência do emprego de meios tais como extração com dissolventes; e

e) baixos rendimentos de recuperação do AHMTB.

Os referidos inconvenientes são superados pelo processo de acordo com a presente invenção que, partindo da mistura resultante da hidrólise do HMTBN com ácido sulfúrico, numa única operação, permite chegar a uma solução aquosa de AHMTB que não apresenta os inconvenientes citados antes, graças ao emprego de um novo processo de isolamento do AHMTB sob a forma de solução aquosa.

D) DESCRIÇÃO DO PROCESSO OBJECTO DA PRESENTE INVENÇÃO

O processo de síntese de 2-hidroxi-4-metiltio-butirónitrilo (HMTBN) que se descreve em seguida é uma diversificação do processo referido na patente de invenção espanhola Número 393 824 para a síntese do aminoácido DL-metionina, sendo semelhante à síntese do nitrilo em ambos os processos sem outra diferença que não seja a de utilizar uma solução aquosa amoniacal como meio reaccional para se obter o nitrilo correspondente ao aminoácido e água isenta de amoníaco no caso do HMTBN.

O mesmo se pode dizer da operação seguinte da síntese, que é a acidulação do HMTBN. Em ambos os casos, o produto obtido na operação de síntese é posto em contacto com ácido sulfúrico concentrado, preferivelmente a 98%, num vaso de acidificação, em que se introduzem ambos os produtos.

Com o fim de evitar aquecimentos locais que implicariam a consequente destruição do nitrilo e a formação de reacções secundárias, que originariam um aumento de coloração, a acidificação realiza-se em contínuo e com grande taxa de recirculação, adicionando-se o ácido sulfúrico concen

trado à solução acidificada do nitrilo, a qual tem, preferivelmente, uma concentração de 20 - 50% em peso de ácido.

Como é necessário eliminar o calor de dissolução do ácido sulfúrico, o vaso de acidificação está munido de um ou vários permutadores de calor, a fim de que a temperatura da reação nunca ultrapasse o valor de 50°C.

A relação molar ácido sulfúrico/HMTBN deve estar compreendida entre 0,5 e 2, preferivelmente entre 0,8 e 1,5. A quantidade de água deve ajustar-se de tal maneira que a solução acidificada seja constituída por uma única fase e seja capaz de manter em solução o sulfato de amónio que se produz durante a subsequente reação de hidrólise e a neutralização posterior com hidróxido de amónio.

Depois de um tempo de contacto de trinta a sessenta minutos, aquece-se a solução a uma temperatura compreendida entre 60° e 140° C, preferivelmente a 90° C, para realizar a reação de hidrólise do nitrilo HMTBN numa única operação, sem necessidade de empregar condições diferentes para se obter a amida intermédia, e depois modificar as referidas condições para se obter o AHMTB.

O tempo de reação varia entre cinco minutos e seis horas, sendo função da temperatura escolhida. Assim por exemplo, empregando 90° C e a relação molar referida antes, obtém-se um rendimento quantitativo de transformação do HMTBN em AHMTB durante cerca de duas horas.

É sumamente importante regular a temperatura e o tempo de reação dentro dos intervalos referidos antes, dado que a cor e o teor de oligómeros dependem fundamentalmente dos mencionados valores, na medida em que maiores temperaturas e tempos do que os necessários originam um produto com

cor mais intensa e valores mais elevados da viscosidade, o que é um dado evidente do maior teor de oligómeros.

Enquanto se realiza a hidrólise, é conveniente aplicar ao reactor um ligeiro vácuo (entre 20 e 200 milímetros de coluna de água), que tem como finalidade eliminar o pequeno excesso de HON utilizado na síntese do AHMTB, e impurezas voláteis que poderão ter-se formado durante a reacção, e a que se atribui o mau cheiro do produto final.

Só depois de terminada a reacção de hidrólise, começa realmente o isolamento do AHMTB, que constitui o aspecto essencial da presente invenção. Arrefece-se a mistura resultante da reacção de hidrólise a 60 - 70° C e neutraliza-se o seu excesso de ácido com uma solução de hidróxido de amónio a 20 - 35% em peso, ou então forma-se a mencionada solução in situ, fazendo burbulhar NH₃ gasoso. A referida neutralização pode necessitar de arrefecimento para não se ultrapassar a temperatura de 60 - 70°C.

A massa neutralizada assim obtida possui duas fases facilmente decantáveis, por terem densidades marcadamente diferentes. A operação seguinte do processo consiste, pois, em separar por decantação a fase orgânica, que possui 93 - 95% do AHMTB formado, da fase aquosa que contém o restante. O sulfato de amónio que se formou durante a realização da reacção de hidrólise e de neutralização do ácido utilizado em excesso divide-se entre ambas as fases, sendo a fase aquosa a mais rica, com 70 - 75% em peso.

Constitui uma parte essencial da presente invenção a separação de ambas as fases por decantação, centrifugação ou outro processo estandardizado de separação líquido/

/líquido que não implique a extração com um dissolvente, com o que se facilitam extraordinariamente os processos subsequentes de purificação e recuperação total, por um lado, do AHMTB e, por outro lado, do sulfato de amônio, com um grande rendimento e eficiência. Não são necessários processos de separação do tipo de extração com um dissolvente imiscível com água, pois não melhoram substancialmente a qualidade nem o rendimento e encarecem o processo e complicam a instalação.

Da fase aquosa precipita-se o sulfato de amônio mediante evaporação da água à pressão atmosférica ou sob pressão reduzida. Separa-se o sólido resultante por qualquer processo vulgar de separação sólido/líquido, como, por exemplo, filtração e/ou centrifugação, e recircula-se o líquido que se obtém, o qual contém a parte do sulfato de amônio que não precipitou e o AHMTB, para o recipiente de neutralização.

Com este processo, obtém-se o sulfato de amônio que, uma vez seco, tem um grau elevado de pureza e é praticamente isento de AHMTB, o qual é recuperado na sua totalidade ao recircular-se para a cabeça do processo de separação, ficando incorporado na fase orgânica.

A fase orgânica proveniente do decantador e que possui o AHMTB de ambas as correntes, e da neutralização mais reciclagem, é levada a um evaporador que trabalha sob vácuo, em que se evapora a água até descer até um teor de 1%, preferivelmente de 0,5%, com a finalidade de precipitar a totalidade do sulfato de amônio que possuía em solução.

A suspensão que se obtém é perfeitamente veiculá

vel pois só tem em suspensão 25 - 30% do total do sulfato de amônio produzido nas operações de síntese e de neutralização e pode ser separado por filtração e/ou por centrifugação com grande facilidade. O AHMTB obtido por este processo é de elevada pureza e o seu teor de sulfato de amônio é inferior a 1%.

O bolo de sulfato de amônio proveniente do sistema de separação citado antes possui quantidades de AHMTB que oscilam entre 15 e 30% em peso e ambos os produtos são recuperados recirculando-os para o recipiente de neutralização após prévia dissolução com água e, da mesma forma que no caso da reciclagem anterior, o sulfato de amônio dissolvido é incorporado preferivelmente na fase aquosa do mesmo e o AHMTB na fase orgânica, sendo a recuperação de ambos quantitativa.

O AHMTB obtido por este processo deve ser posteriormente diluído com água e eventualmente estabilizado com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico, para originar uma solução que contenha 65 - 95% de AHMTB e entre 0,1 e 0,5% de ácido sulfúrico livre.

A solução assim obtida está em equilíbrio com os seus ésteres poliméricos ou oligoméricos e é estável ao longo do tempo. No produto ajustado, a relação entre o AHMTB monomérico e a soma dos oligómeros é superior a 3, a sua intensidade de cor é inferior a 2000 graus APHA e o seu teor em sulfato de amônio inferior a 1% em peso.

Seguidamente, descreve-se o processo fazendo referência à Figura única anexa em que se representa - apenas a título ilustrativo - o diagrama de fluxo do processo aper

feito de acordo com a presente invenção.

O HMTBN representado por (A) é introduzido no recipiente de acidificação (1), em que se mistura com ácido sulfúrico concentrado, representado por (B). A instalação do vaso de acidificação formada pelo recipiente (1), as tubagens (C) e (D) e o permutador de calor (E), permite obter uma concentração de ácido sulfúrico compreendida entre 20 e 50% em peso no recipiente (1). Através da tubagem (F), a mistura reaccional passa para o reactor de hidrólise (2), em que se realiza a reacção nas condições de temperatura e de tempo antes especificadas. O referido reactor de hidrólise (2) é dotado de comunicação com a atmosfera (G) para ventilação e de uma tubagem de saída (H), que conduz a um recipiente de neutralização e mistura (3), no qual se introduz a solução de hidróxido de amónio através de (I) (como alternativa, pode introduzir-se amoníaco gasoso para formar in situ a solução de hidróxido de amónio). Do recipiente (3), a solução neutralizada passa através de uma tubagem (J) para o decantador de fases (4), em que se forma a fase orgânica (F. O.) e a fase aquosa (F. A.).

A fase orgânica (F. O.) é dirigida através da tubagem (K) para o evaporador sob vazio (7), dotado de uma entrada de vapor (EV) para aquecimento, uma saída de vazio (SV) e uma tubagem (N) para o efluente aquoso.

Pela tubagem (M) sai a suspensão veiculável, constituída por sulfato de amónio e AHMTB, a qual desemboca no dispositivo separador (filtro/centrifugador) (8), do qual, por seu lado, se recupera um bolo sólido de sulfato de amónio impurificado com AHMTB, que é transportado por meios re

presentados por (O) até ao recipiente de diluição (10), do qual sai pela tubagem (P) uma solução de sulfato de amónio com uma pequena proporção de AHMTB, que se recircula para o recipiente de neutralização (3). Por outro lado, do dispositivo separador (8), retira-se AHMTB líquido através da tubagem (Q), que, depois de ser diluído com água, para ajustar a sua concentração, no misturador (9) e ser eventualmente estabilizado com ácido sulfúrico, é recolhido como produto principal do processo.

A fase aquosa (F.A.) retirada do decantador (4) pela tubagem (L), é concentrada no evaporador (5) em que as referências SV e EV são as mesmas que no evaporador (7), através de cuja tubagem (R) se recolhe o efluente aquoso, enquanto por (S) se transporta uma suspensão aquosa de sulfato de amónio impurificada com AHMTB, que se separa por filtração e/ou centrifugação em (6), de que se retira o sulfato de amónio obtido como subproduto o qual, depois de seco, se pode empregar como adubo. O líquido aquoso que contém o sulfato de amónio que não precipitou e AHMTB dissolvido é recirculado através da tubagem (T) para o recipiente de neutralização (3).

No diagrama de fluxo, só se representaram os elementos principais, tendo-se omitido deliberadamente dispositivos e acessórios usuais, tais como bombas, medidores de caudal, meios de aquecimento, medidores de temperatura, etc.

Como se pode ver, graças ao processo aperfeiçoado de acordo com a presente invenção, não se perde praticamente AHMTB em correntes efluentes, podendo dizer-se que a recuperação é de 99%.

O processo aperfeiçoado que constitui o objecto da presente invenção é extraordinariamente vantajoso em relação à técnica anterior. Com efeito, a patente de invenção norte-americana Número 2 745 745 descreve um processo para se obter um sal de um metal alcalino-terroso, o sal de cálcio do ácido AHMTB, mediante hidrólise realizada em duas fases do HMTBN, passando pela correspondente amida e obtendo o sal por adição de um hidróxido ou de um carbonato de um metal alcalino-terroso.

Este método tem o inconveniente de ser necessário mudar as condições da hidrólise do HMTBN, com o fim de se obter, em primeiro lugar, a correspondente hidroxí-amida e, em seguida, sob outras condições, se obter o AHMTB.

A requerente descobriu que a solução acidificada obtida de acordo com o processo da presente invenção pode ser hidrolisada numa única operação, com rendimentos praticamente quantitativos. Isso é também válido em relação à patente de invenção norte-americana Número 2 983 053, que se refere essencialmente à síntese do AHMTB passando pela hidroxí-amida intermediária, para se obter o sal de cálcio do AHMTB.

A patente de invenção norte-americana Número 2 745 745 emprega uma solução de hidróxido ou de carbonato de cálcio para neutralizar o ácido sulfúrico empregado na hidrólise. Este método tem o inconveniente de ter de se separar o correspondente sulfato de cálcio do resto da solução que, além disso, precipita sob uma forma muito fina, o que acarreta consideráveis perdas de produto no bolo assim obtido. Além disso, o correspondente sal alcalino do AHMTB

obtém-se sob uma forma impura, o que obriga a aquecer o filtrado adicionando mais hidróxido ou carbonato, o que complica e encarece o processo.

A patente de invenção norte-americana Número 2 745 745 também estabelece que o ácido livre pode ser obtido directamente a partir da massa de hidrólise por extração com um dissolvente imiscível com água. No entanto, parece que os rendimentos obtidos pelo processo de extração descrito na referida patente de invenção são baixos, pelo que o mencionado processo é duvidoso que tenha aplicação prática.

A patente de invenção norte-americana Número 3 175 000 permite melhorar o rendimento de obtenção do sal de cálcio do AMTB por adição de sulfato de amónio à massa de hidrólise até à saturação; extração da fase aquosa com um dissolvente polar não miscível com água, preferivelmente um éter; mistura do extracto com a fase orgânica; evaporação do dissolvente; e adição de um hidróxido ou carbonato de cálcio para formar o sal do AMTB.

A patente de invenção britânica Número 722 024 também proporciona sulfato de cálcio no produto final, com os problemas referidos antes.

Os pedidos de patente de invenção europeia Números O 142 448 e O 143 100 descrevem o processo de extração líquido/líquido com um dissolvente imiscível com água, por meio do qual se separam os sais formados durante a hidrólise do HMTBN; no entanto, tem o inconveniente de necessitar de um processo evaporativo em virtude de originar uma maior coloração e teor em oligómeros, um consumo energético eleva

do e dificuldades durante a separação dos sais.

O processo de acordo com a presente invenção obvia todos os pontos criticados dos referidos pedidos de pa
tente de invenção, pois não há aumento de coloração e de oligómeros se a evaporação se fizer cuidadosamente às tem
peraturas que se referem no mesmo, o consumo energético é menor pois não há necessidade de evaporar a mistura azeo-
trópica dissolvente/água, dado que, de acordo com o proces
so da presente invenção, se realiza a decantação prévia an
tes da evaporação e se tem que evaporar apenas a água con-
tida na fase orgânica.

O processo que se descreve na presente invenção não utiliza nenhum tipo de processo de extração com dissol
vente com o fim de melhorar o rendimento e/ou a qualidade do produto final, como sucede nas patentes de invenção re-
feridas antes mas, com um processo de evaporação simples e pouco dispendioso, origina um produto com propriedades de
cor, cheiro e teor em oligómeros tão boas e inclusivamente melhores.

Além disso, o custo e a complexidade de instalação são menores, e é totalmente eliminado o perigo dos dis
solventes inflamáveis durante o seu transporte, armazena-
gem e manipulação, visto que o processo de acordo com a pre
sente invenção utiliza sempre soluções aquosas.

A patente de invenção norte-americana Número 3 773 927 utiliza ácido clorídrico para hidrolisar o HMTBN, aperfeiçoando o processo descrito na patente de invenção norte-americana Número 2 745 745, que emprega soluções de ácido sulfúrico como agente de hidrólise.

Dado que por hidrólise com ácido clorídrico se obtém uma solução do AHMTB que possui uma única fase, todo o cloreto de amónio produzido na hidrólise se encontra presente na mesma, pelo que os processos de separação subsequentes são muito difíceis de levar a cabo com altos rendimentos em virtude das dificuldades que existem na manipulação de suspensões de alta viscosidade, pelo que parece pouco viável a sua utilização industrial.

Além disso, a requerente conseguiu comprovar que o ácido clorídrico não parece adequado para realizar a hidrólise do hidroxí-nitrilo, devido à grande quantidade de oligómeros que se formam e à forte coloração do produto assim obtido. Este facto obriga a diluí-lo e a aquecê-lo a 90° C na presença de ácido clorídrico, com o fim de hidrolisar os oligómeros formados.

A patente de invenção norte-americana Número 4 353 924 permite a obtenção de uma solução aquosa de AHMTB. No entanto, a principal propriedade pretendida para a solução é que seja isenta de propriedades corrosivas das superfícies de aço. Se bem que compreenda a neutralização parcial da mistura de hidrólise, esta não se realiza imperativamente depois da hidrólise, já que pode realizar-se depois da desidratação da solução e antes da centrifugação, para separar o sal precipitado do ácido mineral (cloreto de amónio, sulfato de amónio, etc.) ou então depois da centrifugação como operação final. Do breve texto desta patente de invenção, parece deduzir-se a existência de um escasso rendimento da recuperação do AHMTB. Por outro lado, as condições de neutralização não permitem a decantação das duas fases e o

problema que a referida patente de invenção pretende resolver parece irrelevante na medida em que é necessário estabelecer as soluções aquosas de AMTB com pequenas quantidades de ácido mineral livre para impedir a formação de oligômeros.

Assim, portanto, o processo de acordo com a presente invenção é vantajoso em relação aos processos conhecidos, tanto do ponto de vista da qualidade do produto obtido como da economia do processo, ao realizar-se a recuperação do sulfato de amônio, subproduto exclusivamente da fase aquosa decantada na qual a concentração do AMTB é baixa, sendo a recuperação do AMTB como produto principal e do sulfato de amônio como subproduto praticamente quantitativa.

Seguidamente ilustra-se a invenção por meio dos Exemplos que, de forma nenhuma, pretendem ter carácter limitativo.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Em um balão de reacção munido de camisa termostática, agitador, termómetro e ampola de carga, introduzem-se 200 gramas de 3-metil-mercaptopropionaldeído, juntamente com 0,4 ml de piridina. Mantendo a temperatura igual a 20°C fazendo recircular água glicolada através da camisa do reactor, adicionam-se 300 gramas de solução aquosa de ácido cianídrico a 20%, tendo o cuidado de que, durante a adição do mesmo, não se ultrapasse a referida temperatura. Em seguida,

faz-se subir a temperatura para 45° C e mantém-se durante quinze minutos.

No mesmo reactor e com agitação vigorosa, adicionam-se 175 gramas de ácido sulfúrico a 98%, com a máxima velocidade de adição possível, compatível com o facto de não se ultrapassar a temperatura de 50° C, enquanto se adiciona o ácido e mantém-se a citada temperatura durante mais trinta minutos. Faz-se subir rapidamente a temperatura até 90° C e mantém-se durante cento e vinte minutos, ao mesmo tempo que se aplica um ligeiro vácuo ao reactor.

Durante este tempo, separam-se 60 gramas de condensados. Terminada a reacção de hidrólise, neutraliza-se o ácido sulfúrico existente na massa reaccional com hidróxido de amónio a 25% de concentração e procede-se à separação das duas fases formadas por decantação. A temperatura de neutralização e decantação não foi superior a 70° C. Introduziu-se a fase aquosa decantada num evaporador rotativo, onde se evaporaram, mediante a aplicação de vácuo, 266 gramas de água e precipitaram 231 gramas de sulfato de amónio, que se recuperaram por filtração. Guardaram-se 52 gramas das águas-mães provenientes da filtração do sulfato de amónio para serem recicladas para a reacção seguinte (reciclagem 1). A água presente na fase orgânica foi eliminada por evaporação sob vácuo e a suspensão de sulfato de amónio foi filtrada, obtendo-se 117 gramas de bolo e 287 gramas de AMTB. Dissolveu-se o bolo em 233 gramas de água e guardou-se para ser reciclado para a reacção seguinte (reciclagem 2).

Por análise do AMTB assim obtido, verificou-se

que continha 80% em peso de AMTB monomérico, 10% em peso de oligómeros, 1,1% de água e 0,8% de íões sulfato. Diluiu-se o AMTB assim obtido e estabilizou-se com água acidificada com ácido sulfúrico e obteve-se um produto que continha 88% de AMTB, 0,7% de sulfato de amónio, 0,3% de ácido sulfúrico livre e uma intensidade de cor que medida em graus APHA era inferior a 2000.

Exemplo 2

Em um balão de reacção equipado com camisa termotática, agitador, termómetro e ampola de carga, introduziram-se 125 gramas de 3-metil-mercapto-propionaldeído técnico (a 98%) e 0,3 ml de piridina.

Arrefecendo o reactor mediante passagem de água glicolada a -10°C , juntaram-se 188 gramas de uma solução aquosa de ácido cianídrico a 20% durante um intervalo de tempo não inferior a vinte minutos. Decorrido este intervalo de tempo, elevou-se a temperatura da massa reaccional para 45°C durante dez minutos e manteve-se a esta temperatura durante mais trinta minutos. Seguidamente, adicionaram-se 131 gramas de ácido sulfúrico a 98% de concentração, enquanto se mantinha a mistura sob agitação vigorosa e arrefecida a 50°C num vaso contínuo de adição, em que se manteve sob agitação durante mais trinta minutos. A massa acidificada foi posteriormente aquecida a 90°C e manteve-se a referida temperatura durante cento e oitenta minutos eliminando-se, mediante aplicação de vácuo ao reactor, 32 gramas de água e produtos voláteis durante os primeiros sessenta minutos. Durante a parte restante do tempo, manteve-se o reactor aquecido sob

ebulição a refluxo à temperatura citada e sob um ligeiro vazio.

Terminada a reacção de hidrólise, adicionaram-se as reciclagens 1e2 e neutralizou-se o ácido sulfúrico por adição de uma solução aquosa de amoníaco a 25%, enquanto se arrefecia para não se ultrapassar a temperatura de 70°C, e deixou-se decantar ambas as fases mantendo a referida temperatura. Mediante decantação, obtiveram-se 414 gramas de fase aquosa com 192 gramas de sulfato de amónio, o que corresponde a cerca de 72% do total, e 191 gramas de fase orgânica que possui o resto do sulfato de amónio e 198 gramas de AHMTB, o que corresponde a 94% do total.

Da fase aquosa precipitou-se o sulfato de amónio, mediante evaporação sob vazio de 90% da água presente, a partir da qual se obtiveram 172 gramas de sulfato de amónio de pureza superior a 99,5%, depois de seco, sendo o rendimento de recuperação superior a 99%.

Os 52 gramas de águas-mães provenientes da filtração da suspensão foram recicladas para a reacção seguinte ao nível do reactor de mistura e constituem a reciclagem da tubagem (T) do diagrama de fluxo representado no desenho anexo. Elimina-se a água da fase orgânica até à secura mediante destilação sob vazio e obtiveram-se 179 gramas de AHMTB com 98,5% de pureza e 102 gramas de bolo que continha 73% de sulfato de amónio e 27% de AHMTB.

Dissolveu-se este bolo numa pequena quantidade de água e reciclou-se para a reacção seguinte, ao nível do reactor de mistura, para a sua recuperação. Esta solução corresponde à reciclagem da tubagem (P) do diagrama de fluxo da

Figura anexa.

Ajustou-se o AMTB com água acidulada com ácido sulfúrico para se obterem 200 gramas de uma solução aquosa estável com uma concentração de 80% em peso de AMTB, com uma coloração de 1800 graus APHA e uma viscosidade de 75 centistokes. Por análise quantitativa específica do AMTB monomérico no produto final, verificou-se que possuía não menos de 80% do mesmo.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo aperfeiçoado para a preparação de soluções aquosas de ácido 2-hidroxi-4-metiltio-butírico (no seguimento designado pela abreviatura AHMTB), resultante da reacção de hidrólise, realizada numa única operação, do 2-hidroxi-4-metiltio-butironitrilo com ácido sulfúrico, caracterizado pelo facto:

a) de se neutralizar a mistura ácida resultante da reacção de hidrólise e das reciclagens com hidróxido de amónio (NH_4OH), com o que se originam duas fases, uma fase orgânica que contém uma proporção principal de AHMTB e uma proporção secundária de sulfato de amónio, e uma fase aquosa que contém uma proporção principal de sulfato de amónio e uma proporção secundária de AHMTB;

b) de se separar ambas as fases;

c) de se precipitar sulfato de amónio da fase aquosa separada, mediante a evaporação da água, sob pressão atmosférica ou reduzida, e de se separar o referido sulfato de amónio por filtração e/ou

centrifugação, depois do que o líquido do resultante que contém sulfato de amónio que não precipitou e AHMTB dissolvido é reciclado para o reactor de neutralização;

d) de se concentrar a fase orgânica por evaporação da água contida na mesma, com o que se obtém uma suspensão de AHMTB que contém uma porção residual de sulfato de amónio;

e) de se separar por centrifugação e/ou decantação a suspensão resultante da operação anterior, obtendo-se um AHMTB praticamente isento de sulfato de amónio e um bolo de sulfato de amónio impurificado com AHMTB;

f) de se dissolver em água o bolo de sulfato de amónio impuro obtido na operação anterior e de se reciclar a solução resultante para o reactor em que se realiza a neutralização; e

g) de se diluir com água o AHMTB obtido na operação e) e eventualmente estabilizado com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o hidróxido de amónio empregado na operação a) de neutralização ter uma concentração de 20 - 35 % em peso que opcionalmente pode ser obtida por injeção de NH_3 gasoso na mistura da reacção de hidrólise.

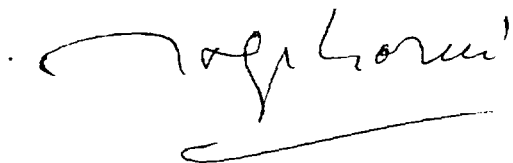
3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de, durante a neutralização, se controlar a

temperatura da mistura para que não desça a um valor de aproximadamente 70°C.

4.- Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na operação d), a proporção de água na fase orgânica se reduzir até um valor de 0,5 -1 % em peso por evaporação sob pressão reduzida.

5.- Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se aproveitar o sulfato de amónio produzido na operação c) depois da separação e secagem como subproduto praticamente isento de AHMTB,

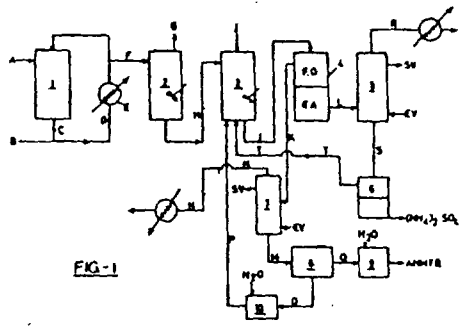
Lisboa, 21 de Fevereiro de 1989



R E S U M O

"Processo para a preparação de soluções aquosas de ácido 2-hidroxi-4-metiltio-butírico"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de soluções aquosas de ácido 2-hidroxi-4-metiltio-butírico que compreende a neutralização com hidróxido de amónio da mistura da reacção de hidrólise, com ácido sulfúrico, de 2-hidroxi-4-metiltio-butironitrilo com obtenção de uma fase aquosa e de uma fase orgânica, as quais, uma vez separadas, são tratadas mediante evaporação para separar o sulfato de amónio formado que, no caso da fase aquosa, se separa como subproduto e, no caso da fase orgânica, se recircula para o recipiente de neutralização. O ácido 2-hidroxi-4-metiltio-butírico obtido a partir da fase orgânica é posteriormente diluído com água e estabilizado com ácido sulfúrico. O produto obtido é útil como suplemento alimentar na dieta de animais.



Lisboa, 21 de Fevereiro de 1989
O Agente Oficial da Propriedade Industrial
[Signature]

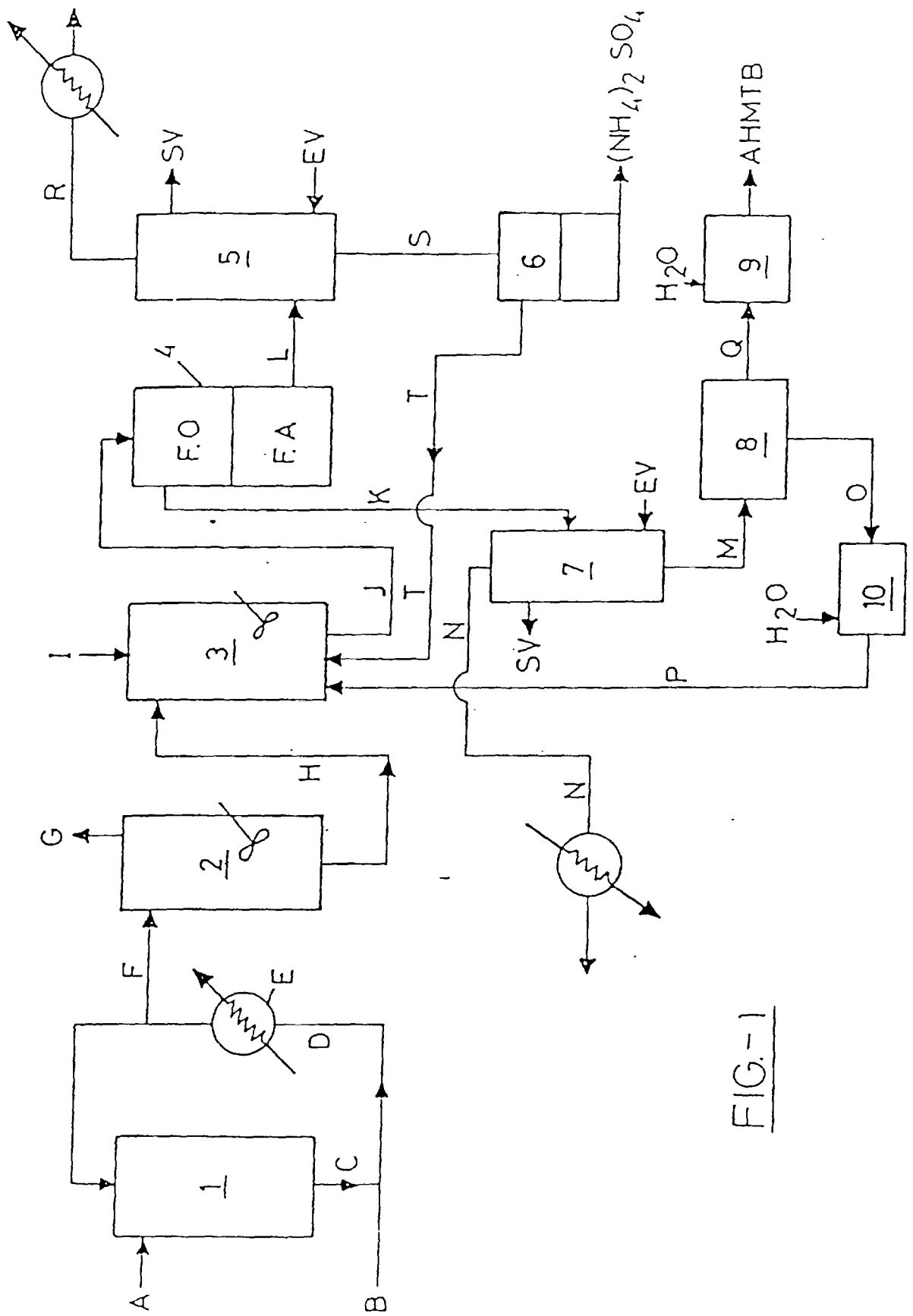


FIG-1