

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 497**

51 Int. Cl.:
C07C 319/20 (2006.01)
C07C 319/28 (2006.01)
C07C 323/52 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09172659 .6**
96 Fecha de presentación: **09.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2177508**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Proceso para la producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico**

30 Prioridad:
10.10.2008 JP 2008263734

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
(100.0%)
27-1, SHINKAWA 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
FUJITA, KAZUO;
ONISHI, KOZO y
KOIZUMI, YOSHIYUKI

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 391 497 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico.

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico a partir de 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo a través de 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida. En particular, la presente invención se refiere a un material para un aparato que se usa en una etapa de separación sólido-líquido que comprende la neutralización de una solución de reacción que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, y la separación de la misma para obtener una fase orgánica; la concentración de la fase orgánica; y la separación a partir de la fase orgánica de un residuo que contiene una sal inorgánica, a la que se deja permanecer en la fase orgánica.

15 Descripción de la técnica relacionada

20 El ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico útil como aditivo de suministro se sabe que se obtiene mediante un método que comprende las etapas de hidratación de 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo en presencia de ácido sulfúrico para obtener 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida, y la hidrólisis de 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida para obtener ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (véase el documento de Patente JP-A-2007-238555). Se desvela un proceso similar en el documento de Patente EP 1 266 885.

25 Se usa generalmente una aleación basada en níquel tal como Hastelloy® C-22, debido a su resistencia a la corrosión, como material para un aparato que se usa en la etapa de separación sólido-líquido en la que una solución de reacción que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, obtenido mediante las reacciones de hidratación e hidrólisis, se neutraliza y se realiza una separación de fases para obtener una fase orgánica, que a continuación se concentra, y se separa un residuo que contiene una sal inorgánica, a la que se deja permanecer en la fase orgánica. Tal aleación contiene los elementos Mo y Ni en grandes cantidades, que son caros pero esenciales.

30 Sumario de la invención

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para el uso de un material resistente a la corrosión que contiene cantidades menores de tales elementos para un aparato que se usa en una etapa de separación sólido-líquido en la que una solución de reacción que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, obtenido por hidratación e hidrólisis de 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo, se neutraliza y se realiza una separación de fases para obtener una fase orgánica, que a continuación se concentra, y se separa un residuo que contiene una sal inorgánica, a la que se deja permanecer en la fase orgánica. De esta manera, el presente método es rentable.

40 La presente invención proporciona un proceso para la producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, que comprende llevar a cabo:
una etapa de separación sólido-líquido para separar un residuo que contiene una sal inorgánica a partir de un concentrado de fase orgánica que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico y el residuo, con un aparato cuyo material se compone de una aleación que contiene de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un
45 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe, a una temperatura de 60 a 95 °C.

50 Acuerdo con la presente invención, se proporciona un material más barato y resistente a la corrosión para el aparato que se usa en una etapa de separación sólido-líquido en la que una solución de reacción que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, obtenido por hidratación e hidrólisis de 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo, se neutraliza y se realiza una separación de fases para obtener una fase orgánica, que a continuación se concentra, y se separa un residuo que contiene una sal inorgánica, a la que se deja permanecer en la fase orgánica; y, de esta manera, se puede producir de manera económica ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico.

55 Descripción detallada de la invención

(Etapa de producción)

60 El ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (al que se hace referencia de forma opcional en lo sucesivo en el presente documento como HMTBA) se produce por hidratación de 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo (al que se hace referencia de forma opcional en lo sucesivo en el presente documento como HMTBN) en presencia de ácido sulfúrico normalmente a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 °C para obtener 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida (a la que se hace referencia de forma opcional en lo sucesivo en el presente documento como HMTBAA), y por adición de agua a la 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida para de esta manera hidrolizar la misma
65 normalmente a una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 130 °C. El HMTBN se produce de forma industrial, por ejemplo, mediante la reacción de acroleína con metilmercaptano para obtener 3-

metiltiopropionaldehído, y la reacción de dicho 3-metiltiopropionaldehído con cianuro de hidrógeno.

Generalmente, la HMTBAA se produce mediante el suministro de HMTBN, agua y ácido sulfúrico a un tanque de hidratación para hidratar el HMTBN.

5 El suministro al tanque hidratación es normalmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 partes en peso de agua por 100 partes en peso de HMTBN, y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 mol en total, preferentemente de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,8 moles en total, de ácido sulfúrico por 1 mol de HMTBN.

10 También es posible suministrar agua en forma de una mezcla previa de la misma con HMTBN y/o ácido sulfúrico, en otras palabras, una solución acuosa de HMTBN y/o una solución acuosa de ácido sulfúrico, al tanque de hidratación. Preferentemente, el agua se suministra como una solución acuosa de ácido sulfúrico al tanque de hidratación.

15 La reacción de hidratación se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 °C durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se envejece típicamente. En la solución de reacción, se produce HMTBA como resultado de la hidrólisis de una parte de la HMTBAA.

20 A continuación, la solución de reacción que contiene HMTBAA como componente principal, obtenida en el tanque hidratación, se suministra típicamente a un tanque de hidrólisis, y se añade agua a la solución de reacción para de esta manera hidrolizar la HMTBAA para producir HMTBA. Se suministran normalmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 partes en peso de agua por 100 partes en peso de la solución acuosa de ácido sulfúrico en la solución de reacción descrita anteriormente.

25 En el tanque de hidrólisis, se hidroliza típicamente la HMTBAA con agua y ácido sulfúrico para producir HMTBA y para producir al mismo tiempo como productos secundarios bisulfato amónico (NH_4HSO_4) y sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Después de la adición de agua y del calentamiento, se lleva a cabo la reacción de hidrólisis a una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 130 °C durante de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas. Las reacciones de hidratación e hidrólisis se llevan a cabo utilizando típicamente aparatos fabricados con MAT® 21 o fabricados con Aleación B-2 (Hastelloy® B-2), revestidos de vidrio, revestidos de resina.

30 La solución de reacción que contiene HMTBA, obtenida en el tanque de hidrólisis, se destila normalmente para retirar los componentes de bajo punto de ebullición de la solución de reacción.

35 La destilación se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 120 °C a una presión de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 kPa para retirar los componentes de bajo punto de ebullición producidos de forma secundaria tales como sulfuro de dimetilo y ácido fórmico. Los componentes de bajo punto de ebullición se retiran en forma de un destilado normalmente a razón de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 4% en peso en relación con la solución de reacción, según se necesite.

40 La retirada de los componentes de bajo punto de ebullición se puede realizar después de la neutralización o de la separación de fase como se describirá posteriormente.

(Etapa de separación)

45 A continuación, se añade una base a la solución de reacción que contiene HMTBA, de la cual se han retirado los componentes de bajo punto de ebullición, para de esta manera neutralizar la solución de reacción, y se separan las fases de la solución de reacción en una fase orgánica que contiene HMTBA y una fase acuosa que contiene agua y una sal inorgánica (que contiene bisulfato amónico y sulfato amónico). La neutralización y la separación de fase se llevan a cabo, por ejemplo, utilizando un extractor líquido-líquido de tipo mezclador-decantador en el que se combinan un tanque de agitación y un tanque de separación de fase como un conjunto.

50 Se usa como base, por ejemplo, hidróxido sódico, hidrogenocarbonato sódico, carbonato sódico, o similares, en forma de una solución acuosa. La base se suministra típicamente a razón de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2 moles, preferentemente de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,8 moles, por 1 mol de bisulfato amónico en la solución de reacción descrita anteriormente. La tasa de adición de la base se puede controlar mediante la concentración del ion hidrógeno (pH) de la solución de reacción mezclada con la base.

55 La reacción de neutralización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 15 a aproximadamente 120 °C, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 110 °C, durante de aproximadamente 0,1 a 3 horas, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 horas.

60 Después de la neutralización, la solución de reacción se deja en reposo en el tanque de separación de fase de modo que se separen las fases de la solución de reacción en una fase orgánica que queda en la capa superior y una fase acuosa que queda en la capa inferior (separación líquida). La temperatura para esta separación es normalmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 110 °C.

65

(Etapa de concentración)

La fase orgánica separada de la fase acuosa contiene típicamente de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 60% en peso de HMTBA, de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 30% en peso de agua y de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30% en peso de una sal inorgánica.

La fase orgánica se concentra para retirar el agua remanente. Por ejemplo, la concentración se realiza en un tanque de concentración normalmente a una temperatura de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 °C a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 kPa, de modo que el agua en la fase orgánica se reduzca a aproximadamente un 5% en peso o inferior, preferentemente a aproximadamente un 2% en peso o inferior, más preferentemente a aproximadamente un 1% en peso o inferior. Mediante esta concentración, se pueden disminuir la concentración del ion sulfato y la viscosidad cinemática del producto como se describirá posteriormente.

Cuando el período de residencia de la fase orgánica en el tanque de concentración se establece normalmente en aproximadamente 0,5 horas o superior, el HMTBA se convierte en un oligómero (que es principalmente un dímero que contiene pequeñas cantidades de un trímero y un tetrámero). Al hacerse esto, la solubilidad de la sal inorgánica en la fase orgánica disminuye, de modo que la concentración de la sal inorgánica en la fase orgánica puede disminuir. Preferentemente, la temperatura, la presión y el período de residencia se seleccionan de modo que la proporción en peso del monómero de HMTBA con respecto al oligómero de HMTBA pueda ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Tal concentración es eficaz para aumentar el tamaño de partícula de la sal inorgánica precipitada en la fase orgánica, de modo que se mejora la eficacia de la separación sólido-líquido durante la separación sólido-líquido que se describirá posteriormente. De esta manera, se facilita la retirada de la sal inorgánica.

(Etapa de separación sólido-líquido)

A continuación, la suspensión resultante de la fase orgánica se enfría normalmente de aproximadamente 60 a aproximadamente 95 °C, utilizando un intercambiador de calor o similares. Después de esto, la suspensión se separa en un componente líquido que contiene la fase orgánica y un componente sólido (un residuo) que contiene la sal inorgánica precipitada.

El aparato que se usa en la etapa de separación sólido-líquido se refiere a un separador sólido-líquido, una tubería o un intercambiador de calor con el que se pone en contacto la suspensión de la fase orgánica.

En la presente invención, como material para el aparato que se usa en la etapa de separación sólido-líquido, se emplea una aleación que contiene de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe.

SUS329J4L, SUS329J1, SUS329J3L, SCS10, y SCS11 ejemplifican las aleaciones disponibles en el mercado que contienen de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe.

Una aleación convencional basada en níquel contiene de aproximadamente un 13% a aproximadamente un 15% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Ni (de aproximadamente un 61% a aproximadamente un 65% en peso), mientras que la aleación que se usa en la presente invención contiene una cantidad tan pequeña como de un 1% a un 5% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe, y por lo tanto es barata.

La separación sólido-líquido se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 60 a 95 °C, preferentemente de 60 a 90 °C. Cuando esta separación se lleva a cabo a una temperatura superior a 95 °C, la aleación descrita anteriormente tiende a corroerse de forma indeseable. Cuando esta separación se lleva a cabo a una temperatura inferior a 60 °C, la viscosidad de la suspensión de la fase orgánica aumenta, dado que la suspensión obtenida mediante la concentración en la etapa de concentración tiene una viscosidad relativamente elevada y por lo tanto su eficacia de filtración y de deposición es baja. Por lo tanto, esto no es deseable, dado que la separación sólido-líquido se vuelve más difícil.

Como separador sólido-líquido, se utiliza normalmente un separador centrífugo. El separador centrífugo puede ser de tipo cilíndrico, de tipo plato separador, de tipo decantador o similar, entre los que se usa preferentemente un separador centrífugo de tipo decantador.

El componente líquido separado comprende HMTBA (que contiene el oligómero producido durante la concentración) como componente principal. Si fuera necesario, se añade agua al componente líquido para proporcionar un producto de HMTBA que contiene típicamente de aproximadamente un 88% a aproximadamente un 90% en peso de HMTBA, de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 12,5% en peso de contenido de humedad y cantidades muy pequeñas de otros componentes.

[Etapa de recuperación]

El componente sólido separado contiene de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 60% en peso de HMTBA, y por lo tanto se mezcla normalmente con agua para disolver la sal inorgánica, de modo que el componente

sólido se separe en fases, en una fase acuosa que contiene la sal inorgánica y en una fase orgánica. Esta fase orgánica se recupera. Dado que se añade agua, se usa preferentemente la fase acuosa separada en la etapa de separación descrita anteriormente. La fase orgánica que se va a recuperar se mezcla con la fase orgánica obtenida durante la neutralización y la separación de fase descritas anteriormente en la etapa de separación descrita anteriormente, para su recuperación.

Ejemplos

Una fase orgánica (HMTBA: 75% en peso, dímero de HMTBA: 8,5% en peso, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 10% en peso, NH_4HSO_4 : 0,5% en peso, y NaNH_4SO_4 : 6% en peso) que se va a tratar en la etapa de separación sólido-líquido se somete a un ensayo de corrosión con el siguiente material metálico.

La fase orgánica y una muestra de ensayo del siguiente material metálico (una placa plana de 25 mm de longitud x 20 mm de ancho x 2 mm de espesor se dobló en forma de U, y se aplicó una tensión a la misma (una muestra de ensayo doblada en U)) se colocaron en un recipiente de ensayo (una botella de ensayo hecha de vidrio con un condensador utilizado a 90 °C inferior, o un autoclave hecho de vidrio utilizado a 100 °C o superior), y la zona de la fase gaseosa se purgó con gas nitrógeno; y el recipiente de ensayo se calentó a una temperatura indicada en la Tabla 1 y se mantuvo a la misma temperatura durante 168 horas. Después de esto, se retiró la muestra de ensayo, se aclaró y se secó. A continuación, se midió la reducción de peso de la muestra de ensayo para determinar la tasa de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Muestra de ensayo)

SUS329J4L (Cr: 24,9% en peso, Ni: 7,1% en peso, Mo: 3,1% en peso, N: 0,16 partes en peso, y Fe: el resto)

Aleación C-22 (Hastelloy® C-22) (Cr: 21,4% en peso, Mo: 13,3% en peso, y Ni: el resto)

Aleación C-276 (Hastelloy® C-276) (Cr: 15,1% en peso, Mo: 15,7% en peso, W: 3,6% en peso, y Ni: el resto)

Aleación 59 (Cr: 22,9% en peso, Mo: 15,7% en peso, y Ni: el resto)

[Tabla 1]

Nº	Muestra de ensayo	Temp. (°C)	Tasa de corrosión (mm/año)	Estado de corrosión
1	SUS329J4L	90	0,00	Superficie pasivada
2	SUS329J4L	100	0,10	Superficie corroída activa
3	SUS329J4L	120	0,06	Superficie corroída activa
4	Aleación C-22	120	0,00	Superficie pasivada
5	Aleación C-276	120	0,00	Superficie pasivada
6	Aleación 59	120	0,00	Superficie pasivada

La Aleación C-22, la Aleación C-276 y la Aleación 59, que eran aleaciones basadas en níquel, todavía presentaban resistencia la corrosión incluso a 120 °C. Aunque SUS329J4L presentó corrosión a 100 °C o superior, no presentó corrosión a 90 °C.

Por lo tanto, el uso de un aleación que contiene de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe, como material para el aparato que se usa en la etapa de separación sólido-líquido a una temperatura de 60 a 95 °C, es eficaz para llevar a cabo la producción económica de ácido 2-hidroxi-4-metilbutanoico sin ninguna corrosión en el aparato.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, que comprende llevar a cabo:
5 una etapa de separación sólido-líquido para separar un residuo que contiene una sal inorgánica, a partir de un concentrado de fase orgánica que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico y el residuo, con un aparato compuesto de, como material, una aleación que contiene de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe, a una temperatura de 60 a 95 °C.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
una etapa de producción de ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico mediante la adición de agua y de un ácido a 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo y/o 2-hidroxi-4-metiltiobutanamida;
una etapa de separación para neutralizar una solución de reacción que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, obtenido en la etapa de producción, mediante la adición de una base a la misma, y la separación de las fases de
15 dicha solución de reacción en una fase orgánica que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico y una fase acuosa que contiene agua y una sal inorgánica;
una etapa de concentración para concentrar el ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico mediante la retirada del agua remanente de la fase orgánica separada en la etapa de separación; y
20 la etapa de separación sólido-líquido.
3. El proceso de la Reivindicación 1 o 2, que comprende una etapa de recuperación para mezclar el residuo retirado en la etapa de separación sólido-líquido, con la fase acuosa separada en la etapa de separación; la separación de las fases de la mezcla en una fase orgánica que contiene ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico y en una fase acuosa que contiene agua y una sal inorgánica; y la recuperación de la fase orgánica separada.
25
4. El proceso de la Reivindicación 1 o 2, en el que la aleación que contiene de un 21,0 a un 30,0% en peso del elemento Cr, de un 2,5 a un 11,0% en peso del elemento Ni, de un 1,0 a un 5,0% en peso del elemento Mo y el resto del elemento Fe es SUS329J4L, SUS329J1, SUS329J3L, SCS11 o SCS11.