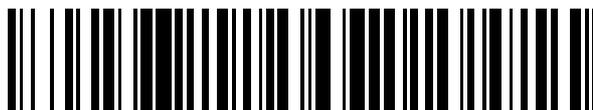


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 929**

51 Int. Cl.:

**C07C 319/20** (2006.01)

**C07C 319/28** (2006.01)

**C07C 323/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09175154 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2186796**

54 Título: **Procedimiento para producir metionina**

30 Prioridad:

**07.11.2008 JP 2008287062**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.02.2014**

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
(100.0%)  
27-1, SHINKAWA 2-CHOME CHUO-KU  
TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

**AZEMI, TAKUSHI y  
KOIZUMI, YOSHIYUKI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 442 929 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**

Procedimiento para producir metionina

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la técnica**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir metionina a partir de 3-metiltiopropanal como materia prima mediante cianohidrinación, hidantoinación e hidrólisis. La metionina es útil como aditivo para alimentos animales.

**Técnica anterior**

15 Como procedimiento para producir metionina, se conoce mucho un procedimiento en el cual una materia prima, 3-metiltiopropanal, se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base (una etapa de cianohidrinación), después, el producto resultante se hace reaccionar con carbonato amónico (una etapa de hidantoinación) y, después, el producto resultante se hidroliza, dando metionina (véanse los documentos JP-A-2002-114758, JP-A- 2002-105048, JP-A-2003-104958, JP-A-2003-104959, JP-A- 2003-104960, JP-A-10-182593, JP-A-2003-119557, JP-A-11-217370 y JP-A-2007-314507). En el procedimiento de producción, la etapa de la hidrólisis de hidantoína tiene un defecto donde los tubos y los vasos de reacción se corroen fácilmente y, por tanto, generalmente se usan tubos y vasos de reacción fabricados con material inhibidor de la corrosión (véanse los documentos JP-A-10-182593, JP-A-2003-119557, JP-A-11-217370 y JP-A-2007-324507).

**25 Sumario de la invención**

No obstante, incluso si en etapa de hidrólisis de la hidantoína se usan el tubo y el vaso de reacción fabricados con materiales inhibidores de la corrosión, como se ha descrito anteriormente, el tubo y el vaso de reacción en ocasiones pueden corroerse de todas formas. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir metionina, que inhibe bien la corrosión de un tubo y un vaso de reacción.

Los presentes inventores realizaron extensos estudios y, como resultado, demostraron que cuando el 3-metiltiopropanal, una materia prima, incluye tioles o sulfuro de hidrógeno como impurezas en una cantidad superior a las cantidades dadas, estas impurezas o sus derivados están implicadas en la corrosión de un tubo y un vaso de reacción en la etapa posterior para la hidrólisis de hidantoína. Los presentes inventores han descubierto también que cuando el 3-metiltiopropanal que contiene estos tioles y sulfuro de hidrógeno en contenidos menores que los contenidos dados o menos se usa como materia prima en la etapa de cianohidrinación, la corrosión del tubo y del vaso de reacción se puede inhibir bien en la etapa posterior para la hidrólisis de hidantoína y han realizado la presente invención,

Es decir, la presente invención proporciona:

[1] un procedimiento para producir una metionina que incluye las etapas siguientes (1) a (3), donde un contenido de tioles en 3-metiltiopropanal es 500 ppm o menor en base al propanal y un contenido de sulfuro de hidrógeno en 3-metiltiopropanal es 60 ppm o menor, en base al propanal;

etapa (1) donde 3-metiltiopropanal se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base, dando 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo;  
etapa (2) donde el 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo obtenido en la etapa (1) se hace reaccionar con carbonato amónico, dando 5-(β-metilmercaptoetil) hidantoína; y  
etapa (3) donde la 5-(p-metilmercaptoetil)hidantoína obtenida en la etapa (2) se hidroliza en presencia de un compuesto de potasio básico, dando metionina;

[2] el procedimiento de acuerdo con [1], donde los tioles son 3-mercaptopropanal y/o mercaptano de metilo; y similares.

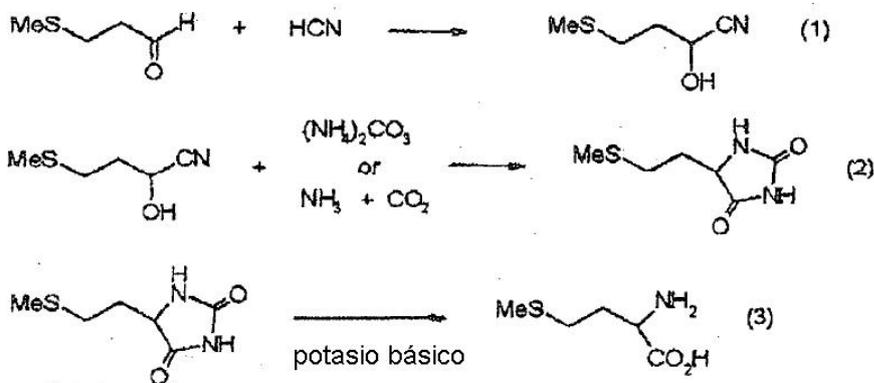
De acuerdo con la presente invención, la metionina se puede producir aunque la corrosión de un tubo y un vaso de reacción se ha inhibido bien en la etapa de la hidrólisis de la hidantoína.

**60 Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con la presente invención, la metionina se produce las etapas (1) a (3) siguientes:

etapa (1) donde la 3-metiltiopropanal se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base, dando 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo;  
etapa (2) donde el 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo obtenido en la etapa (1) se hace reaccionar con carbonato

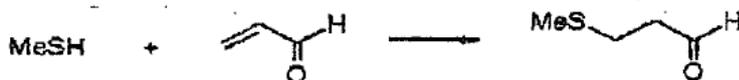
amónico, dando 5-(β-metilmercaptoetil) hidantoína; y etapa (3) donde la 5-(β-metilmercaptoetil)hidantoína obtenida en la etapa (2) se hidroliza en presencia de un compuesto de potasio básico, dando metionina.



5

Etapa (1) Etapa de cianohidrinación

10 En esta etapa, el 3-metiltiopropanal se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base, dando 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo. Se sabe que el 3-metiltiopropanal, que es una materia prima, se produce mediante una reacción de mercaptano de metilo con acroleína, como se muestra a continuación.



15 Generalmente, este mercaptano de metilo se produce a partir de sulfuro de hidrógeno y metanol, pero el mercaptano de metilo resultante contiene sulfuro de hidrógeno y, por tanto, cuando la reacción mencionada anteriormente se realiza usando este mercaptano, el resto del sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar con acroleína para producir 3-mercaptopropanal como subproducto.

20 De acuerdo con lo anterior, el sulfuro de hidrógeno, el 3-mercaptopropanal y los tioles tales como mercaptano de metilo de la materia prima permanecen en el 3-metiltiopropanal obtenido. Si el producto que contiene dichas impurezas se suministra a las etapas (1) y (2) como tales, estas impurezas y sus derivados también se introducen en la etapa (3), la etapa para la hidrólisis de hidantoína, y producen corrosión de un tubo y un vaso de reacción. Con el fin de inhibir dicha corrosión, de acuerdo con la presente invención, el 3-metiltiopropanal que contiene los tioles y el sulfuro de hidrógeno con disminución de los contenidos a igual o menos que los contenidos dados como la materia prima en la etapa (1).

30 Es decir, el contenido de los tioles en 3-metiltiopropanal es 800 ppm o menos del propanal, preferentemente 350 ppm o menos, y el contenido de sulfuro de hidrógeno en 3-metiltiopropanal es 60 ppm o menos del propanal. El término "tiol" hace referencia a un compuesto que tiene un grupo mercapto y ejemplos del tiol que queda en el 3-metiltiopropanal pueden incluir 3-mercaptopropanal, como se ha descrito anteriormente, aductos de aldol de 3-mercaptopropanal, y similares. La expresión "contenido de tioles en 3-metiltiopropanal" hace referencia a un contenido de todos los compuestos que tienen un grupo mercapto en 3-metiltiopropanal.

35 Ejemplos del procedimiento para disminuir, como se describe anteriormente, el contenido de los tioles y sulfuro de hidrógeno en 3-metiltiopropanal a contenidos iguales o menores que los contenidos dados puede incluir:

- (i) un procedimiento donde un contenido de sulfuro de hidrógeno restante se reduce purificando el mercaptano de metilo mediante destilación y similares, y, después, el producto resultante se hace reaccionar con acroleína.
- (ii) un procedimiento donde el 3-metiltiopropanal se purifica mediante destilación y similares, etc.

40 El 3-metiltiopropanal obtenido de este modo se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base, dando 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo.

45 La cantidad de cianuro de hidrógeno usado está en el intervalo de, generalmente, 1 a 1,1 moles por 1 mol de 3-metiltiopropanal, preferentemente de 1,02 a 1,08 moles. El cianuro de hidrógeno puede usarse en estado de una solución acuosa.

La velocidad de la reacción se puede incrementar cuando la reacción se realiza en presencia de una base. Ejemplos de las bases incluyen bases orgánicas tales como piridina y trietilamina, y bases inorgánicas tales como carbonato potásico y amoniaco. EN caso necesario, se pueden usar como una mezcla de los dos o más tipos. La cantidad de la base usada generalmente está en el intervalo de 0,001 a 0,05 moles y, preferentemente, de 0,003 a 0,01 moles por 1 mol de 3-metilpropanal.

Preferentemente, la reacción se realiza en agua, de modo que se pueden mejorar la estabilidad y la operabilidad del cianuro de hidrógeno. Con el fin de alcanzar esto, el agua se puede suministrar al sistema de reacción aparte de la adición de 3-metilpropanal, cianuro de hidrógeno y la base: el 3-metilpropanal se puede usar en estado de una solución acuosa; la base se puede usar en el estado de una solución acuosa o el cianuro de hidrógeno se puede usar en el estado de una solución acuosa. La cantidad de agua usada normalmente está en el intervalo de 5 a 100 partes en peso y, preferentemente, de 30 a 80 partes en peso, en base a 100 partes en peso de 3-metilpropanal.

La temperatura de la reacción normalmente está en el intervalo de 5 a 40 °C y, preferentemente, de 10 a 30 °C. El tiempo de reacción normalmente está en el intervalo de 0,5 a 3 horas.

Como procedimiento para suministrar 3-metilpropanal, cianuro de hidrógeno, la base y agua, por ejemplo, el agua y el cianuro de hidrógeno se pueden suministrar a una mezcla de 3-metilpropanal y la base; el agua se puede inyectar en 3-metilpropanal junto con cianuro de hidrógeno y la base; o los cuatro componentes se pueden inyectar en el sistema de reacción juntos. Cuando un líquido de reacción se elimina del sistema de reacción, aunque los cuatro componentes se inyectan en el sistema juntos, la reacción se puede realizar de forma continua.

Después de finalizada la reducción, una mezcla de reacción que contiene el 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo resultante se introduce en una etapa siguiente, la etapa (2) como tal o después de un postratamiento o purificación tal como separación de líquidos, concentración o destilación, en caso necesario.

#### Etapa (2) Etapa de hidantoinación

En etapa (2), el 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo obtenido en la etapa (1) se hace reaccionar con carbonato amónico, dando 5-(p-metilmercaptoetil) hidantoína.

En la etapa de hidantoinación se puede usar carbonato amónico como tal o en estado de solución acuosa. Asimismo, se puede usar carbonato amónico producido a partir de dióxido de carbono y amoniaco o producir a partir de bicarbonato amónico e hidróxido potásico en el sistema de reacción o el medio. La cantidad de carbonato amónico usada puede ser un mol o más por mol de 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo, es decir una cantidad en exceso, preferentemente de 1 a 4 moles.

La reacción normalmente se realiza en agua. El agua se puede suministrar al sistema de reacción aparte de la adición de 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo y carbonato amónico; se puede usar 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo en estado de una solución acuosa; o se puede usar carbonato amónico en estado de una solución acuosa. La cantidad de agua usada normalmente está en el intervalo de 200 a 600 partes en peso y, preferentemente, de 300 a 500 partes en peso, en base a 100 partes en peso de 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo.

La temperatura de la reacción normalmente está en el intervalo de 60 a 80 °C y, preferentemente, de 65 a 75 °C. El tiempo de reacción normalmente está en el intervalo de 2 a 4 horas.

Como procedimiento para suministrar 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo, carbonato amónico y agua, por ejemplo, el carbonato amónico se puede suministrar a una solución de 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo; una solución de carbonato amónico acuoso se puede suministrar al 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo; o los tres componentes se pueden inyectar en el sistema de reacción juntos. Cuando un líquido de reacción se elimina del sistema de reacción, aunque los tres componentes se inyectan en el sistema juntos, la reacción se puede realizar de forma continua.

Después de finalizada la reducción, una mezcla de reacción que contiene la 5-(β-metilmercaptoetil) hidantoína obtenida se introduce en una etapa siguiente, la etapa (3), como tal, o después de un postratamiento o purificación tal como separación de líquidos, concentración o destilación, en caso necesario.

#### Etapa (3) Etapa de hidrólisis

En esta etapa, la 5-(β-metilmercaptoetil)hidantoína obtenida en la etapa (2) se hidroliza en presencia de un compuesto de potasio básico, dando metionina.

Ejemplos del compuesto de potasio básico pueden incluir hidróxido potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico y similares. En caso necesario, se pueden usar como una mezcla de los dos o más tipos. La cantidad del compuesto de potasio básico usada normalmente es de 2 a 10 equivalentes como potasio y, preferentemente, de 3 a 6 equivalentes por 1 equivalente de 5-(β-metilmercaptoetil)hidantoína.

La reacción normalmente se realiza en agua. La cantidad de agua usada normalmente es de 2 a 20 veces en peso en base al peso de 5-(β-metilmercaptoetil)hidantoína.

5 Preferentemente, la reacción se realiza a presión, una presión manométrica de aproximadamente 0,5 a 1 MPa a una temperatura de aproximadamente 150 a 200°C. El tiempo de reacción normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

10 En el líquido de la reacción de hidrólisis obtenido de este modo, la metionina existe como una sal de potasio. Con el fin de eliminar esta metionina del líquido de reacción se introduce dióxido de carbono en el líquido de reacción para realizar la cristalización y la pasta resultante se separa en precipitados y un licor madre mediante filtración o decantación, dando la metionina precipitada como primeros cristales (primera etapa de cristalización).

15 Cuando se introduce dióxido de carbono en el líquido de reacción, el dióxido de carbono se absorbe en el líquido, de modo que la metionina libre precipita en una sal de potasio de metionina. Preferentemente, el dióxido de carbono se introduce a presión, una presión manométrica de normalmente 0,1 a 1 MPa y, preferentemente, de 0,2 a 0,5 MPa. La temperatura de cristalización normalmente es de 0 a 50°C y, preferentemente, de 10 a 30°C. En cuanto al tiempo de cristalización, un tiempo utilizado hasta que el dióxido de carbono se satura en el líquido de la reacción de hidrólisis y precipita suficiente metionina se puede considerar un tiempo guía y normalmente es de 30 minutos a 24 horas.

20 La metionina separada se puede lavar o someter a control de pH, en caso necesario, que se seca y, de este modo, se obtiene un producto. El secado se puede realizar, preferentemente, a una presión ligeramente reducida a una temperatura de aproximadamente 50 a 120 °C. Normalmente, el tiempo de secado es de 10 minutos a 24 horas.

25 El licor madre obtenido después de la separación de la metionina (en lo sucesivo en el presente documento denominado "un primer licor madre de cristalización") todavía contiene metionina a una concentración equivalente a la solubilidad y también contiene hidrogenocarbonato potásico que se puede reciclar como e compuesto de potasio básico descrito con anterioridad. De acuerdo con lo anterior, es deseable reciclar el primer licor madre de cristalización para usar en la reacción de hidrólisis en la etapa (3). Al mismo tiempo, este licor madre contiene impurezas, por ejemplo aminoácidos tales como glicina y alanina, aparte de metionina, y un componente colorante, atribuidas a las impurezas en el material de partida o la reacción secundaria de la hidrólisis. Por tanto, estas impurezas se llevan a una reacción de hidrólisis mediante reciclado del licor madre. Para evitar esta desventaja, es necesario reciclar el primer licor madre de cristalización en una cantidad tal que no se deja que estas impurezas se acumulen, pero no toda la cantidad del mismo. La proporción del primer licor madre de cristalización que se va a reciclar normalmente es de 50 a 90% en peso, preferentemente de 70 a 90% en peso, en base a la totalidad del peso del primer licor madre de cristalización.

40 Antes de reciclar el primer licor madre de cristalización, es deseable concentrar el mismo licor madre y el concentrado resultante se usa como solución reciclada. Mediante esta concentración se destila dióxido de carbono del primer licor madre de cristalización y, por tanto, se puede obtener una solución reciclada con una propiedad básica incrementada, ventajosa para la reacción de hidrólisis. Asimismo, la concentración llevada a cabo a una temperatura tan alta como de 100 a 140 °C es eficaz para facilitar una reacción para convertir hidrogenocarbonato potásico en el licor madre en carbonato potásico ( $2\text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), de modo que se puede obtener una solución reciclada con una propiedad básica más incrementada ventajosa para la reacción de hidrólisis. Aunque esta concentración se puede realizar a presión atmosférica, una presión reducida o una presión elevada es eficaz para emplear una condición de presurización con el fin de llevar a cabo la concentración a una temperatura alta como se ha descrito anteriormente. Normalmente, la concentración es de 2 a 4 veces, preferentemente de 1,5 a 3,5 veces. A este respecto, la proporción de la concentración significa una proporción del peso de la solución antes de concentrar la misma y el peso de la misma solución después de concentrar la misma (el peso de la solución antes de la concentración de la misma/el peso de la misma solución después de la concentración de la misma) y este término significa lo mismo, a menos que se especifique lo contrario.

50 Una porción del primer licor madre de cristalización (concentrado), que no está reciclado se cristaliza para recuperar del mismo metionina e hidrogenocarbonato potásico como segundos cristales. Esta cristalización se deja que tenga lugar introduciendo dióxido de carbono en una mezcla del primer licor madre de cristalización concentrado con un alcohol inferior y la pasta resultante se separa en un precipitado y un licor madre mediante filtración o decantación, de modo que la metionina y el hidrogenocarbonato potásico precipitados se recuperan como los segundos cristales [la segunda etapa de cristalización]. A este respecto, el primer licor madre de cristalización concentrado puede someterse completamente a esta cristalización sin reciclar el mismo.

60 Como alcohol inferior, normalmente se usa cualquiera de los alcoholes de alquilo que tienen un grupo alquilo C<sub>1-5</sub>. Entre ellos se prefiere un alcohol de alquilo que se puede mezclar con agua en una proporción opcional, tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico o alcohol t-butílico, entre los cuales particularmente preferido es el alcohol isopropílico. La cantidad del alcohol inferior que se va a usar normalmente es de 0,05 a 5 veces, preferentemente de 0,1 a 2 veces más grande en peso que la cantidad del primer licor madre de cristalización que se va a someter a cristalización. El mezclado del primer licor madre de cristalización con el alcohol inferior se puede realizar antes de la introducción de dióxido de carbono o simultáneamente con la introducción de

dióxido de carbono.

5 El primer licor madre de cristalización que se va a someter a la segunda cristalización se concentra, así como el primer licor madre de cristalización que se va a reciclar. Mediante esta concentración, la recuperación de los segundos cristales se puede mejorar. Esta concentración se puede llevar a cabo en las mismas condiciones que las de la concentración del primer licor madre de cristalización que se va a reciclar o, por el contrario, la totalidad de la cantidad del primer licor madre de cristalización se puede concentrar y, después, se puede dividir en una porción para reciclar y una porción para la segunda cristalización.

10 Durante la concentración del primer licor madre de cristalización, la propiedad básica del licor madre se potencia, de modo que la metionina libre formada mediante la conversión en la primera etapa de cristalización se forma de nuevo en una sal de potasio de metionina. De acuerdo con esto, también en la segunda etapa de cristalización, el dióxido de carbono se introduce en una mezcla del primer licor madre de cristalización concentrado con un alcohol inferior, para convertir de este modo la sal de potasio de metionina en metionina libre.

15 Preferentemente, el licor madre concentrado se somete a un tratamiento térmico. Al hacerlo, el dipéptido de metionina (un producto de concentración dehidro de dos moléculas de metionina) contenido en el licor madre se hidroliza para facilitar la reproducción de la metionina. Preferentemente, este tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C a una presión manométrica de 0,5 a 2 MPa y el tiempo de tratamiento térmico normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

20 La introducción de dióxido de carbono se realiza a una presión manométrica de normalmente 0,1 a 1 MPa, preferentemente de 0,2 a 0,5 MPa, así como en la primera etapa de cristalización. La temperatura de cristalización normalmente es de 0 a 50°C, preferentemente, de 5 a 20°C. El tiempo de cristalización se puede seleccionar en base a un periodo de tiempo durante el cual el dióxido de carbono se satura en la mezcla de solución descrita con anterioridad para precipitar suficientemente la metionina e hidrogenocarbonato potásico y normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

30 Preferentemente, los segundos cristales recuperados (una mezcla de metionina e hidrogenocarbonato potásico) se reciclan para usar en la reacción de hidrólisis en la etapa (3). A este respecto, desde el punto de vista de la eficiencia de operación, es preferible disolver los segundos cristales en el primer licor madre de cristalización a reciclar y reciclar la solución resultante.

### 35 Ejemplos

A continuación se ilustrarán los ejemplos de la presente invención. En los ejemplos, el % y parte como unidades de concentración y cantidades se basan en el peso, a menos que se especifique lo contrario.

40 Los tioles y el sulfuro de hidrógeno se añadieron al 3-metilpropanal que no contiene tiol ni sulfuro de hidrógeno (estando sus contenidos en el límite de detección o por debajo del mismo), que se sometió a cianohidrinación e hidantoinación para preparar un líquido como materia prima para la hidrólisis del siguiente modo:

45 La destilación de 200 g de 3-metilpropanal se realizó en 0,002 MPa a de 70 a 120°C, dando 186,61 g de 3-metilpropanal a una pureza del 98% o superior. A 104,9 g de 3-metilpropanal se añadió tioles, sulfuro de hidrógeno, sulfuro o disulfuro mostrados en las Tablas 1 a 5 en una cantidad predeterminada a la que se añadieron una solución de cianuro de hidrógeno acuoso al 30% (93,7 g) y una solución de carbonato potásico acuosa al 20% (2,764 g) y se realizó la cianohidrinación haciendo reaccionar la mezcla a 15°C durante 1,5 horas, dando un líquido de reacción que contiene 2-hidroxi-4-metilbutanonitrilo. Al líquido de reacción se añadió una solución al 20% de carbonato amónico acuoso (682,20 g) y se realizó la hidantoinación haciendo reaccionar la mezcla a 70°C durante 3,5 horas, dando un líquido de reacción que contiene 5-(β-metilmercaptoetil) hidantoína. Al líquido de reacción se añadieron 750 g de una solución acuosa que contiene carbonato potásico y bicarbonato potásico (K: 14,6%, CO<sub>2</sub>: 10,2%) para preparar un líquido de materia prima para hidrólisis.

[Ensayo de corrosión]

55 El líquido materia prima para hidrólisis, como se ha descrito anteriormente, se añadió a una autoclave de circonio donde se colgó una pieza de ensayo, que se calentó a 120°C durante 16 horas y una condición de corrosión de la pieza de ensayo se confirmó visiblemente (evaluación: "s" y "3"). Si hay o no una capacidad de corrosión de una sustancia facilitadora de la corrosión se evaluó usando una pieza de ensayo reducida (material: DP-3) (estimación: "corrosión" o "no corrosión"). Se calculó una velocidad de corrosión de una pieza de ensayo, X (mm/y) usando la ecuación siguiente:

$$X = (G \times 365 \times 24 \times 10) / (d \times S \times H)$$

65 donde

## ES 2 442 929 T3

X representa una velocidad de corrosión de una pieza de ensayo [mm/y];

G representa un valor [(un peso (g) de una pieza de ensayo antes del ensayo) - (un peso (g) de una pieza de ensayo después del ensayo)];

D representa una densidad de una pieza de ensayo [g/cm<sup>3</sup>];

S representa un área de una pieza de ensayo [cm<sup>2</sup>]; y

H representa un tiempo de ensayo [h].

Con velocidades de corrosión de una pieza de ensayo de 0,02 (mm/y) o menor se considera que la corrosión está bien inhibida.

Ejemplo 1 (evaluación sobre sulfuro de hidrógeno)

A 3-metilpropanal se añadió de 40 a 90 ppm de sulfuro de hidrógeno y se determinó si había o no una capacidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Cantidad añadida de H <sub>2</sub> S (ppm)	Corrosión	Velocidad de corrosión de la pieza de ensayo (mm/y)
90	Corrosión (X)	1,46
80	Corrosión (X)	1,53
70	Corrosión (X)	1,15
60	Sin corrosión (O)	0,02
40	Sin corrosión (O)	0,01

Ejemplo 2 (evaluación sobre 3-mercaptopropanal)

A 3-metilpropanal se añadió 3-mercaptopropanal y se determinó si había o no una capacidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El sulfuro de hidrógeno del presente documento era el contenido en 3-mercaptopropanal y la cantidad añadida del mismo se convirtió en base a la cantidad de 3-metilpropanal.

**Tabla 2**

Cantidad añadida de 3-mercaptopropanal (ppm)	Cantidad añadida de H <sub>2</sub> S (ppm)	Corrosión	Velocidad de corrosión de la pieza de ensayo (mm/y)
554	2	Corrosión (X)	2,02
533	2	Corrosión (X)	1,57
325	1	Sin corrosión (O)	0,01
277	2	Sin corrosión (O)	0,02

Ejemplo 3 (sistema de coexistencia del sulfuro de hidrógeno y 3-mercaptopropanal)

A 3-metilpropanal se añadió sulfuro de hidrógeno y 3-mercaptopropanal y se determinó si había o no una capacidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3**

Cantidad añadida de H <sub>2</sub> S (ppm)	Cantidad añadida de 3-mercaptopropanal (ppm)	Corrosión	Velocidad de corrosión de la pieza de ensayo (mm/y)
23	174	Sin corrosión (O)	0,01

Ejemplo 4 (evaluación sobre mercaptano de metilo)

A 3-metilpropanal se añadió mercaptano de metilo y se determinó si había o no una capacidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4**

Aditivo	Cantidad añadida	Corrosión	Velocidad de corrosión de la pieza de ensayo (mm/y)
Mercaptano de metilo	1370	Corrosión (X)	1,16
Mercaptano de metilo	500	Sin corrosión (O)	0,01

Como se ha descrito anteriormente, se descubrió que sulfuro de hidrógeno, 3-mercaptopropanal y mercaptano de metilo tenían capacidad de corrosión y, de estos, el sulfuro de hidrógeno tenía la capacidad de corrosión más alta. Además, también se descubrió que cuando la cantidad de sulfuro de hidrógeno añadida era de 60 ppm o inferior y la cantidad de tioles añadida era de 500 ppm o inferior, la corrosión se vio extremadamente inhibida.

## Ejemplo de referencia

- 5 A 3-metilpropanal se añadió sulfuro de dimetilo, sulfuro de pentametileno o disulfuro de dimetilo y se determinó si había o no una capacidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 5. La corrosión no se confirmó usando estos compuestos. A partir de estos resultados, no se considera incluir en las sustancias facilitadoras de corrosión los sulfuros y disulfuros.

Tabla 5

Aditivo	Cantidad añadida (ppm)	Corrosión	Velocidad de corrosión de la pieza de ensayo (mm/y)
Sulfuro de dimetilo	1000	Sin corrosión	0,02
Sulfuro de pentametileno	1000	Sin corrosión	0,01
Disulfuro de dimetilo	1450	Sin corrosión	0,01

- 10 De acuerdo con la presente invención, la metionina se puede producir aunque la corrosión de un tubo y un vaso de reacción se ha inhibido bien en la etapa de la hidrólisis de la hidantoina.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir una metionina que comprende las etapas siguientes (1) a (3), donde un contenido de tioles en 3-metiltiopropanal es 500 ppm o menor en base al propanal y un contenido de sulfuro de hidrógeno en
- 5 3-metiltiopropanal es 60 ppm o menor, en base al propanal;  
etapa (1) donde la 3-metiltiopropanal se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en presencia de una base, dando 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo;  
etapa (2) donde el 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo obtenido en la etapa (1) se hace reaccionar con carbonato amónico, dando 5-( $\beta$ -metilmercaptoetil)hidantoína; y
- 10 etapa (3) donde la 5-( $\beta$ -metilmercaptoetil)hidantoína obtenida en la etapa (2) se hidroliza en presencia de un compuesto de potasio básico, dando metionina.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde los tioles son 3-mercaptopropanal y/o mercaptano de
- 15 metilo.