

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 448**

51 Int. Cl.:

C07C 45/52 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

C07C 319/18 (2006.01)

C07C 319/20 (2006.01)

C07C 323/22 (2006.01)

C07C 323/52 (2006.01)

C07C 323/58 (2006.01)

C07D 233/76 (2006.01)

A23K 20/142 (2006.01)

A23K 50/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2009 PCT/FR2009/052220**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10058129**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09795467 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2361239**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de metilmercaptopropionaldehído y metionina a partir de materias primas renovables**

30 Prioridad:
20.11.2008 FR 0857886

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2017

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:
**DEVAUX, JEAN-FRANÇOIS y
DUBOIS, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 448 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 de fabricación de metilmercaptopropionaldehído y metionina a partir de materias primas renovables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción de metionina, proteína de síntesis utilizada como complemento de la alimentación animal, a partir de al menos una materia prima renovable. Más precisamente, la invención tiene por objeto un procedimiento industrial para producir metilmercaptopropionaldehído, compuesto intermedio clave para la síntesis de metionina y metionina a partir de materias primas renovables.

10 La metionina, o ácido 2-amino-4-(metiltio)butírico, de fórmula química $H_3C-S-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$ es un aminoácido esencial, no sintetizado por los animales, necesario como apoyo en la ración alimentaria, especialmente de las aves de corral cuyas necesidades de metionina son importantes. La metionina obtenida por vía de síntesis química se impone como sustituto de los aportes de origen natural (harinas de pescado, tortas de soja...) para la alimentación animal. El mercado principal es el de los alimentos para las aves de corral.

15 Al contrario que los otros aminoácidos, la metionina es asimilable biológicamente tanto en forma dextrógira (d o +) como en forma levógira (l o -), lo que ha permitido el desarrollo de síntesis químicas que conducen al producto racémico. Así, el mercado de la metionina de síntesis es principalmente el de la dl-metionina, producto sólido diseñado comúnmente por DLM. Existe igualmente un derivado líquido de la metionina, el α -hidroxiácido, que corresponde al ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)butírico de fórmula química $H_3C-S-(CH_2)_2-CH(OH)-COOH$, que tiene la particularidad de transformarse *in vivo* en metionina de manera prácticamente cuantitativa. Este producto líquido, comercialmente disponible en forma de disolución acuosa al 88% en masa, se designa comúnmente por hidroxianálogo de la metionina.

20

Se han descrito numerosas síntesis relativas a la metionina o a su derivado hidroxilado, pero los procedimientos químicos explotados industrialmente se basan esencialmente en las mismas materias primas principales y los mismos compuestos intermedios clave, es decir:

25 - acroleína $H_2C=CH-CHO$ y metilmercaptano H_3CSH (MSH) que conduce por reacción al metilmercaptopropionaldehído $H_3C-S-CH_2-CH_2-CHO$ (MMP), designado también por 3-(metiltio)propanal o por aldehído metiltiopropiónico (AMTP),

- ácido cianhídrico (HCN) o cianuro de sodio (NaCN), que después de reacción con MMP, conduce finalmente a metionina o al hidroxianálogo de la metionina.

30 Se podrá hacer referencia al artículo Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés, J 6-410-1 a 9, que describe las condiciones de aplicación industrial de los procedimientos de síntesis de la metionina pasando por metilmercaptopropionaldehído como producto intermedio.

La acroleína, utilizada como materia prima para producir metilmercaptopropionaldehído, se obtiene principalmente por oxidación al aire del propileno en fase gaseosa sobre un catalizador a base de molibdato de bismuto hacia 350°C.

35 El ácido cianhídrico, aplicado para producir metionina, se obtiene por reacción de amoníaco con metano, metanol, o incluso con un hidrocarburo tal como propano o propileno, eventualmente en presencia de aire y/u oxígeno.

40 De ello resulta que el metilmercaptopropionaldehído y por consiguiente la metionina son productos de síntesis enormemente dependientes de materias primas de origen fósil o del petróleo que contribuyen al aumento del efecto invernadero. En efecto, el propileno se obtiene por craqueo al vapor o craqueo catalítico de cortes petrolíferos. El amoníaco se obtiene por reacción del nitrógeno del aire y de hidrógeno procedente del proceso de reformado por vapor de agua de hidrocarburos presentes en la nafta o en el gas natural. El metano es el componente principal del gas natural, combustible fósil constituido por una mezcla de hidrocarburos presentes naturalmente en las rocas porosas en forma gaseosa. El propano se extrae o del petróleo bruto durante las operaciones de refinado o del gas natural y de gases asociados en los yacimientos petrolíferos.

45 Con la disminución de las reservas de petróleo mundiales, la fuente de estas materias primas va a agotarse poco a poco. Las materias primas de origen vegetal o animal son la fuente renovable y tienen un impacto reducido sobre el medio ambiente. No requieren todas las etapas de refinado (muy costosas en energía) de los productos petrolíferos. Contribuyen tanto menos al calentamiento climático que CO_2 atmosférico se ha consumido por fotosíntesis durante su biosíntesis.

50 Parece pues necesario disponer de procedimientos de síntesis no dependientes de materia prima de origen fósil, pero utilizando más bien materias primas de origen renovable.

La presente invención tiene pues por objeto proporcionar un procedimiento de síntesis de metilmercaptopropionaldehído y un procedimiento de síntesis de metionina basado en la utilización de materias

primas renovables. En particular, introduciendo acroleína como materia prima en estos procedimientos, puede obtenerse como producto de deshidratación de glicerol, procedente el mismo de la metanolisis de aceites vegetales al mismo tiempo que los ésteres metílicos que se emplean especialmente como carburantes o combustibles en el gasóleo o combustible doméstico.

- 5 El procedimiento según la invención permite así liberarse del consumo del petróleo, reducir el consumo de energía, y recurrir a productos naturales disponibles en gran cantidad.

Técnica anterior

Desde hace mucho tiempo se conoce que el glicerol puede conducir a la obtención de acroleína.

- 10 La patente de EE. UU. 5.387.720 describe un procedimiento de producción de acroleína por deshidratación de glicerol, en fase líquida o en fase gaseosa sobre catalizadores sólidos ácidos definidos por su acidez de Hammett. Según los autores de esta patente, la reacción en fase gaseosa es preferible ya que permite tener una tasa de conversión de glicerol próxima al 100%. Sin embargo, conduce a una disolución acuosa de acroleína que contiene productos secundarios, tales como hidroxipropionona, en cantidad importante.

- 15 Las solicitudes de patente internacional WO 2006/087084 y patente internacional WO 2006/087083 proponen mejoras a este procedimiento por la elección de catalizadores muy ácidos o por el aporte de oxígeno durante la reacción de deshidratación de glicerol. Propionaldehído y acetaldehído en cantidad importante son coproductos en estos procedimientos.

La solicitud de patente de EE. UU. 2008/0119663 describe la preparación de acroleína a partir de triglicéridos, pudiendo utilizarse la disolución acuosa de acroleína obtenida como materia prima para la preparación de metionina.

- 20 En ninguno de estos documentos se describe cómo purificar la acroleína producida para alimentar directamente una unidad de producción de metilmercaptopropionaldehído por reacción con metilmercaptano o para alimentar una unidad de producción de metionina.

- 25 La reacción entre acroleína y metilmercaptano (MSH) para formar metilmercaptopropionaldehído (MMP) puede efectuarse en fase líquida, después de la producción, purificación y aislamiento en forma líquida de la acroleína. La reacción se realiza, en general, en presencia de un catalizador básico, en ausencia de disolvente hacia 40-50°C, con un ligero exceso de MSH. La acroleína utilizada es generalmente acroleína comercial conteniendo algunos % de agua. Los catalizadores que se pueden utilizar para la reacción en fase líquida son, por ejemplo, bases orgánicas, eventualmente combinadas con un ácido orgánico. Se pueden citar, por ejemplo, bases orgánicas seleccionadas entre aminas tales como las descritas en la solicitud de patente internacional WO 1996/40631, bases orgánicas de tipo N-alquilmorfolina descritas en el documento de patente europea EP 1 556 343 o los sistemas constituidos por un compuesto básico y un compuesto ácido en relaciones molares menores que 0,3/1 descritas en el documento de patente europea EP 1 408 029. El catalizador más clásico es la piridina asociada a ácido acético. Los rendimientos son prácticamente cuantitativos. El MMP obtenido se purifica a continuación por destilación. Se separan así impurezas ligeras y productos pesados azufrados que son incinerados a continuación.

- 35 Numerosos documentos describen procedimientos de aplicación de la reacción entre acroleína líquida y metilmercaptano. Se puede citar el documento de patente francesa FR 1 526 355 que describe la síntesis de MMP por reacción de MSH con una disolución acuosa de acroleína que contiene al menos un compuesto carbonilado elegido entre aldehídos saturados alifáticos y cetonas alifáticas saturadas, pero exenta de ácidos orgánicos insaturados. La disolución acuosa de acroleína se obtiene a partir de propileno o por condensación de formaldehído con acetaldehído y purificación parcial por eliminación de los componentes con un punto de ebullición superior al de la acroleína. Los subproductos presentes en la disolución de acroleína, principalmente acetaldehído, propionaldehído y acetona, deben separarse a continuación durante la purificación de MMP después de reacción con MSH.

- 45 En el documento de patente francesa FR 1 520 328, se ha propuesto efectuar la síntesis de MMP a partir de acroleína en dos etapas, que consisten en poner en contacto MSH con MMP hasta que haya terminado la liberación de calor producida, poner en contacto después el producto de reacción resultante con acroleína. Este procedimiento permite un control eficaz de la temperatura de reacción.

- 50 El MMP puede ser obtenido también por síntesis directa por reacción de metilmercaptano con el efluente gaseoso que contiene acroleína procedente de la oxidación catalítica de propileno, después de purificación parcial de este flujo, utilizando el propio MMP a la vez como disolvente de absorción de acroleína y como reactivo con MSH (patente francesa FR 2 314 917, patente europea EP 022 697, patente europea EP 889 029, patente internacional WO 94/29254, patente internacional WO 97/00858).

- 55 En los documentos de patente francesa FR2 314 917 y patente europea EP 022 697, la mezcla gaseosa que contiene acroleína está liberada del ácido acrílico y el agua que contiene por condensación a baja temperatura, antes de la reacción con metilmercaptano. Puede practicarse una absorción con ayuda de MMP del flujo gaseoso así purificado previamente a la reacción con metilmercaptano.

En los documentos de la patente internacional WO 94/29254 y la patente internacional WO 97/00858, el efluente gaseoso que contiene acroleína, vapor de agua y gases no condensables, se pone en contacto con un medio de reacción que contiene MMP, metilmercaptano y un catalizador de reacción entre acroleína y metilmercaptano, para formar un producto de reacción líquido que contiene MMP. La relación molar entre el vapor de agua y la acroleína presentes en el efluente gaseoso es preferiblemente menor que 0,3. Los gases no condensables incluyendo oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, están presentes en el efluente gaseoso en una proporción que puede alcanzar 60% a 80%, deben ser separados a continuación del producto de reacción líquida. Este procedimiento presenta el inconveniente de enviar un flujo importante de gases no condensables al medio de reacción, lo que puede provocar una pérdida de metilmercaptano de este medio durante su separación y generar un flujo de productos no condensables contaminados por componentes azufrados.

En el documento de patente internacional WO 97/36848, el flujo gaseoso de acroleína, procedente de una reacción de propileno con oxígeno en presencia de propano como diluyente, se condensa parcialmente para proporcionar un flujo de acroleína conteniendo acetaldehído en una cantidad comprendida entre 0,5% y 3,5% en peso y agua en una concentración comprendida entre 2% y 8%. Este flujo de acroleína, después de reacción con metilmercaptano, conduce a MMP que comprende una gran cantidad de acetaldehído que debe ser separado después por destilación.

Por otra parte, los procedimientos se han propuesto para tratar y purificar un flujo gaseoso que contiene acroleína procedente de la oxidación de propileno a la vista de su aplicación en una reacción de síntesis de MMP. Se puede citar, por ejemplo, el documento de patente europea EP 751 110, que describe un procedimiento de purificación de una mezcla gaseosa que comprende acroleína, agua, ácidos (ácido acrílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico) y productos no condensables (N_2 , O_2 , otros gases del aire, CO, CO_2 , propileno), minimizando este procedimiento los riesgos de degradación de la acroleína evitando el ensuciamiento de los aparatos aplicados en el procedimiento. Este procedimiento descansa esencialmente sobre una condensación a baja temperatura de agua y lo esencial de los ácidos presentes en el flujo y una separación de fases acuosas condensadas para recuperar la acroleína purificada. Se obtiene una fracción gaseosa purificada que contiene acroleína y productos no condensables cuya cantidad ponderal en agua es menor que 2% y la cantidad ponderal de ácidos es menor que 100 ppm. Esta solución técnica presenta, sin embargo, el inconveniente de proporcionar un flujo gaseoso de acroleína conteniendo gases no condensables en cantidad importante, lo que, después de reacción con metilmercaptano, conduce a un flujo importante de compuestos no condensables contaminados por componentes azufrados. La purificación de MMP producto puede ser entonces difícil.

También existen procedimientos de síntesis de MMP completamente integrados a partir de propileno, sin aislamiento de acroleína intermedia, lo que reduce los riesgos asociados al almacenamiento y manipulación de acroleína. Estos procedimientos requieren, sin embargo, diferentes etapas de absorción y separación del flujo gaseoso procedente de la oxidación del propileno. En el documento de patente internacional WO 03/068721, los gases no condensables presentes en el producto bruto de oxidación catalítica del propileno se separan aguas arriba de la reacción con metilmercaptano y así pueden ser reciclados hacia la oxidación del propileno, sin haber sido contaminados por ningún compuesto azufrado generado por el metilmercaptano o el MMP. El flujo gaseoso de acroleína procedente de las etapas de absorción y separación contienen agua, pero puede ser utilizado directamente en forma gaseosa para la síntesis de MMP. Este procedimiento sigue siendo dependiente, sin embargo, de una materia prima de origen fósil.

Más recientemente, la solicitud de patente de EE. UU. 2006/0183945 describe la síntesis directa de MMP a partir de glicerol. El procedimiento consiste en poner en contacto glicerol con metilmercaptano, en fase líquida o en fase gaseosa, en presencia de un catalizador sólido ácido y eventualmente un disolvente. La reacción en fase líquida se realiza a temperatura comprendida entre 50°C y 500°C con una presión que va de 0,1 a 30 MPa (1 a 300 bares) y un disolvente o diluyente tal como agua, alcohol, acetona, tolueno o el propio MMP. La concentración de glicerol es de 1% a 100%, preferiblemente de 5% a 40% con respecto al disolvente o diluyente. La relación molar entre el glicerol y MSH se ajusta entre 0,2 y 50, preferiblemente entre 0,8 y 10. Cuando la síntesis se realiza en fase gaseosa, la temperatura de reacción está comprendida entre 200°C y 550°C, en particular entre 250°C y 350°C, a una presión que va de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bares), preferiblemente de 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bares). La mezcla gaseosa puede ser diluida, por ejemplo, en nitrógeno, aire o vapor de agua. Los catalizadores utilizables son catalizadores heterogéneos ácidos que presentan una acidez de Hammett menor que +2, preferiblemente menor que -3. El metilmercaptano no puede ser añadido inmediatamente al principio de la reacción sino después de una conversión parcial de glicerol en las condiciones de aplicación de la reacción. El procedimiento se aplica discontinuo o semicontinuo con la introducción continua de metilmercaptano, en un reactor con una sola zona o un reactor con dos zonas de reacción. Los rendimientos en MMP obtenidos a partir de este procedimiento son, según los ejemplos, de 29% y 4% molares con respecto al glicerol. Estos rendimientos son insuficientes para considerar una producción industrial de MMP sobre la base de este procedimiento. Además, dichos rendimientos obligarían a un consumo excesivo de energía y disminuiría considerablemente el interés medioambiental de un procedimiento de producción a partir de una materia prima renovable.

La solicitud de patente de EE. UU. 2008/0183019 describe igualmente un procedimiento de producción de MMP a partir de glicerol y MSH directamente en una etapa que utiliza un catalizador que presenta una acidez de Hammett menor que +2 y que comprende tungsteno y uno o varios activadores. El hecho de proceder en una sola etapa requiere efectuar la reacción en zonas de temperaturas donde el MMP sea poco estable, lo que limita enormemente

los rendimientos.

5 Tratándose de la metionina, se obtiene por reacción del MMP, o con cianuro sódico (NaCN) en presencia de CO₂ y NH₃, después saponificación por una base fuerte de la disolución acuosa de hidantoína formada después de acidificación (síntesis de Bücherer) o con ácido cianhídrico (HCN) para formar cianhidrina intermedia que se transforma a continuación en aminonitrilo, después se hidroliza en metionina (síntesis de Strecker).

Una variante de estos procedimientos reside en la síntesis de la hidantoína intermedia a partir de MMP y HCN, después saponificación en carbonato de potasio y acidificación (procedimiento Degussa), descrito por ejemplo en la patente de EE. UU. 5.990.349.

10 La síntesis de hidroxianálogo de la metionina pasa también por la síntesis de cianhidrina intermedia, que se hidroliza a continuación en dos etapas, efectuándose la primera etapa a baja temperatura para formar el ácido, conduciendo la segunda etapa a una temperatura más fuerte al producto buscado en ausencia de subproductos pesados.

Se pueden citar los siguientes documentos: patente de EE. UU. 2.745.745; patente europea EP 142 488 y patente europea EP 333 527 que describen procedimientos de producción de hidroxianálogo de la metionina.

15 Más recientemente, en la solicitud de patente internacional WO 2008/002053, se propone un procedimiento de producción de aminoácidos, tales como por ejemplo metionina, por fermentación de glicerol.

Resumen de la invención

20 La empresa solicitante ha encontrado ahora un procedimiento de fabricación de metilmercaptopropionaldehído por adición de metilmercaptano sobre acroleína, caracterizado por el hecho de que al menos uno entre, acroleína y metilmercaptano, empleado en esta reacción, ha sido obtenido por una reacción o una sucesión de reacciones a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:

(a) deshidratación de glicerol en acroleína a partir de una disolución acuosa de glicerol en presencia de un catalizador ácido,

25 (b) purificación del flujo acuoso procedente de la etapa (a) para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a acroleína,

(c) reacción del flujo de acroleína obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador,

(d) eventualmente, purificación del producto obtenido en la etapa (c).

30 La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de metionina o hidroxianálogo de metionina por reacción de ácido cianhídrico o sal sódica del ácido cianhídrico sobre metilmercaptopropionaldehído, habiéndose obtenido el metilmercaptopropionaldehído por adición de metilmercaptano sobre acroleína, caracterizado por el hecho de que al menos uno entre, acroleína, metilmercaptano o ácido cianhídrico, empleado, se ha obtenido por una reacción o una sucesión de reacciones a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:

35 (a) deshidratación de glicerol en acroleína a partir de una disolución acuosa de glicerol en presencia de un catalizador ácido,

(b) purificación del flujo acuoso procedente de la etapa (a) para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a acroleína,

(c) reacción del flujo de acroleína obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador,

40 (d) eventualmente, purificación del producto obtenido en la etapa (c),

(e) reacción del producto obtenido en la etapa (c) o (d) con ácido cianhídrico o cianuro sódico,

(f) transformación del producto obtenido en (e) en metionina o hidroxianálogo de la metionina y su purificación.

45 La invención tiene por efecto reducir el calentamiento global durante la fabricación de MMP y metionina, reduciendo las emisiones de gases con efecto invernadero asociados a su fabricación. Por otra parte, la utilización de materias primas renovables para el conjunto de los compuestos aplicados en los procedimientos según la invención permitirá consolidar la naturaleza «bio» de estos procedimientos, pudiendo estar los productos obtenidos, MMP y metionina, constituidos entonces por 100% carbono orgánico procedente de fuentes renovables.

Exposición detallada de la invención

La invención utiliza como materia prima biomasa. Se entiende por biomasa la materia prima de origen vegetal o

animal producida de manera natural. Esta materia vegetal se caracteriza por el hecho de que la planta para su crecimiento ha consumido CO₂ atmosférico al mismo tiempo que se produce oxígeno. Los animales para su crecimiento han consumido, por su parte, esta materia prima vegetal y han asimilado así el carbono procedente del CO₂ atmosférico.

- 5 La presente invención responde así a ciertas preocupaciones de desarrollo sostenible, por la obtención de metilmercaptopropionaldehído y metionina con al menos una parte de sus carbonos de origen renovable.

Una materia prima renovable es una fuente natural, animal o vegetal, cuyas existencias pueden reconstituirse durante un periodo corto a escala humana. Es necesario, en particular, que estas existencias puedan renovarse tan deprisa como se consumen.

- 10 A diferencia de los materiales procedentes de materias fósiles, las materias primas renovables contienen ¹⁴C en las mismas proporciones que el CO₂ atmosférico. Todas las muestras de carbono retiradas de organismos vivos (animales o vegetales) son, de hecho, una mezcla de tres isótopos: ¹²C (que representa aproximadamente 98,892 %), ¹³C (aproximadamente 1,108 %) y ¹⁴C (trazas 1,2·10⁻¹⁰ %). La relación ¹⁴C/¹²C de tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el medio ambiente, el ¹⁴C existe en dos formas preponderantes: en forma mineral, es decir de gas carbónico (CO₂), y en forma orgánica, es decir de carbono integrado en las moléculas orgánicas.

- 15 En un organismo vivo, la relación ¹⁴C/¹²C se mantiene constante por el metabolismo puesto que el carbono se intercambia continuamente con el medio ambiente. Siendo la proporción de ¹⁴C constante en la atmósfera, lo mismo se aplica en el organismo, mientras esté vivo, puesto que absorbe este ¹⁴C como absorbe el ¹²C. La relación media de ¹⁴C/¹²C es igual a 1,2 x 10⁻¹², para una materia de origen renovable, mientras que una materia prima fósil tiene una relación nula. El carbono 14 procede del bombardeo del nitrógeno atmosférico (¹⁴N) y se oxida espontáneamente con el oxígeno del aire para proporcionar CO₂. En nuestra historia humana, la cantidad de ¹⁴CO₂ ha aumentado tras las explosiones nucleares atmosféricas, después no ha cesado de decrecer después de la detención de estas pruebas.

- 20 El ¹²C es estable, es decir, que el número de átomos de ¹²C en una muestra proporcionada es constante en el tiempo. El ¹⁴C, es radioactivo (cada gramo de carbono de un ser vivo contiene suficientes isótopos ¹⁴C para proporcionar 13,6 desintegraciones por minuto) y el número de dichos átomos en una muestra decrece con el tiempo (t) según la ley: $n = n_0 \exp(-at)$, en la que:

- n_0 es el número de ¹⁴C de origen (a la muerte de la criatura, animal o planta),

- n es el número de átomos ¹⁴C que queda al cabo del tiempo t ,

- 30 - a es la constante de desintegración (o constante radioactiva) ; está asociada al periodo de semidesintegración.

El periodo de semidesintegración (o periodo) es el tiempo al cabo del cual un número cualquiera de núcleos radiactivos o de partículas inestables de una especie determinada, se reduce a la mitad por desintegración; el periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ está asociado a la constante de desintegración a por la fórmula $aT_{1/2} = \ln 2$. El periodo de semidesintegración del ¹⁴C vale 5.730 años. En 50.000 años la cantidad de ¹⁴C es menor que 0,2 % de la cantidad inicial y llega a ser pues difícil de detectar. Los productos petrolíferos o el gas natural o incluso el carbono no contienen pues ¹⁴C.

- 35 En vista del periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) del ¹⁴C, la cantidad de ¹⁴C es sensiblemente constante después de la extracción de las materias primas renovables, hasta la fabricación de «biomateriales» procedentes de estas materias primas e incluso hasta el final de su utilización.

- 40 La cantidad de ¹⁴C de un material de origen renovable puede medirse, por ejemplo, según las siguientes técnicas:

- espectrometría de centelleo líquido: este método consiste en contar las partículas «Beta» procedentes de la desintegración del ¹⁴C. Se mide la radiación beta procedente de una muestra de masa conocida (número de átomos de carbono conocido) durante un determinado tiempo. Esta «radiactividad» es proporcional al número de átomos de ¹⁴C, que pueden determinarse así. El ¹⁴C presente en la muestra emite radiación β^- , que, en contacto con el líquido de centelleo (centelleador), proporciona la producción de fotones. Estos fotones tienen energías diferentes (comprendidas entre 0 y 156 KeV) y forman lo que se denomina un espectro de ¹⁴C. Según dos variantes de este método, el análisis lleva o sobre el CO₂ producido previamente por combustión de la muestra carbonada en una disolución absorbente apropiada, o sobre el benceno después de la conversión previa de la muestra carbonada en benceno.

- 50 - espectrometría de masas: la muestra se reduce en grafito o en CO₂ gaseoso, se analiza en un espectrómetro de masas. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masas para separar los iones ¹⁴C de los ¹²C y determinar pues la relación de los dos isótopos.

Estos métodos de medición de la cantidad de ¹⁴C de los materiales se describen precisamente en las normas ASTM D 6866 (especialmente D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (especialmente 7026-04). Estos métodos

comparan los datos medidos sobre la muestra analizada con los datos de una muestra de referencia de origen 100% renovable, para proporcionar un porcentaje relativo de carbono de origen renovable en la muestra.

El método de medición utilizado preferentemente es la espectrometría de masas, descrito en la norma ASTM D6866-06 («espectroscopía de masas con aceleradores»).

- 5 En la presente invención, el metilmercaptopropionaldehído y la metionina provienen al menos en parte de biomasa, contienen carbono orgánico procedente de materias primas renovables y se caracterizan en consecuencia por que contienen ^{14}C . En particular, al menos 25%, preferiblemente al menos 50% en masa de los carbonos del MMP es de origen renovable y al menos 20%, preferiblemente al menos 50% en masa de los carbonos de la metionina es de origen renovable. El MMP y la metionina pueden comprender 100% de carbono de origen renovable, cuando todas las materias primas aplicadas son de origen renovable.

Según un modo de realización preferido de la invención, se obtiene acroleína a partir de glicerol. El glicerol se obtiene como subproducto de la fabricación de biocarburos o jabones o alcohol o ácidos o ésteres grasos de plantas oleaginosas como colza, girasol, soja, aceite de palma, jatropha, ricino o de grasas animales.

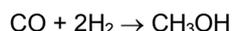
- 15 Según un modo de realización, se ha obtenido metilmercaptano a partir de sulfuro de hidrógeno H_2S y metanol en presencia de un catalizador según la reacción:



pudiendo proceder el metanol de la pirólisis de madera o de la fermentación de biomasa, por ejemplo, de cultivos de plantas como trigo, caña de azúcar o remolacha, proporcionando productos fermentables.

- 20 El metanol puede proceder también de la gasificación de cualquier materia de origen animal o vegetal que conduzca a un gas de síntesis compuesto esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno, que se hace reaccionar con agua. Las materias de origen animal son, como ejemplo no limitante, aceites y grasas de pescado, tales como aceite de hígado de bacalao, aceite de ballena, cachalote, delfín, foca, sardina, arenques, escualos, aceites y grasas de bovinos, porcinos, caprinos, équidos y aves de corral, tales como sebo, manteca, grasa de leche, lardo, grasas de gallina, buey, cerdo, caballo y otras. Las materias de origen vegetal son, por ejemplo, aceites vegetales, forraje de paja de cereal, como paja de trigo, paja de maíz, residuos de cereales, como residuos de maíz; harinas de cereales como harina de trigo; cereales tales como trigo, cebada, sorgo, maíz; madera, desechos y basura de madera; granos; caña de azúcar, residuos de caña de azúcar; sarmientos y tallos de guisantes; remolacha, melazas tales como melazas de remolachas; patatas, follaje de las patatas, residuos de patatas; almidón; mezclas de celulosa, hemicelulosa y lignina o el licor negro papelerero.

- 30 Sobre la transformación del gas de síntesis en metanol, según la reacción:



se puede hacer referencia a "Procédés de pétrochimie, IFP, ENSPM", 1985, 2^a edición, págs. 90-104 y a "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Wiley, 2^a edición, 6.4.8.

El metanol puede resultar también de la oxidación directa (controlada) del metanol producido a partir de biomasa:

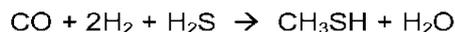
- 35 Biomasa (fermentación) $\rightarrow \text{CH}_4$ y $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

- Es conocida la producción de metano a partir de biomasa. El metano se obtiene a partir de biogas. El biogas es el gas producido por la fermentación de materias orgánicas animales y/o vegetales en ausencia de oxígeno. Esta fermentación, denominada también metanización, se produce de manera natural o de manera espontánea en las descargas que contienen desechos orgánicos, pero puede efectuarse en digestores, para tratar por ejemplo fangos, desechos orgánicos industriales o agrícolas, purines del cerdo, residuos domésticos. Preferiblemente, se utiliza biomasa que contiene excrementos animales que sirven como insumo nitrogenado necesario para el crecimiento de microorganismos asegurando la fermentación de biomasa en metano. El biogas está constituido esencialmente por metano y gas carbónico, el gas carbónico se elimina a continuación por lavado de biogas con ayuda de una disolución acuosa alcalina de sosa, potasa o amina, o incluso por agua a presión o por absorción en un disolvente tal como metanol. Es posible obtener según esta vía metano puro de calidad constante. Se podrá hacer referencia a las diferentes tecnologías de metanización del estado de la técnica, en el artículo « Review of Current Status of Anaerobic Digestion Technology for Treatment of Municipal Solid Waste », Noviembre de 1998, RISE-AT y a los diferentes procedimientos biológicos que existen para el tratamiento de aguas residuales, tales como por ejemplo el procedimiento Laran® de Linde.

- 50 Referente al método de síntesis del metilmercaptano a partir de metanol, se podrá indicar por ejemplo el método descrito en las solicitudes de patente francesa FR 7 343 539 y patente francesa FR 2 477 538, que consiste en realizar la síntesis de MSH por reacción en fase vapor entre metanol y H_2S a una temperatura comprendida, en cualquier punto de la masa de reacción entre 280°C y 450°C, preferiblemente 320°C y 370°C, a una presión

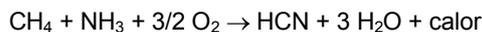
comprendida entre 0,25 y 2,5 MPa (2,5 y 25 bares), preferiblemente entre 0,7 y 1,2 MPa (7 y 12 bares), efectuándose la reacción por paso de los reactivos sobre al menos tres lechos de catalizador sucesivos, introduciéndose la totalidad de H₂S al nivel del primer lecho e introduciéndose una fracción del metanol total al nivel de cada lecho y estando la relación molar global de H₂S a metanol comprendida entre 1,10 y 2,5. El catalizador utilizado para esta reacción es preferiblemente una alúmina activada de superficie específica comprendida entre 100 y 400 m²/g, tal como en forma de bolas de 2 mm a 5 mm de diámetro.

Según un modo de realización de la invención, se ha obtenido metilmercaptano por reacción directa de gas de síntesis procedente de biomasa, compuesto esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno con sulfuro de hidrógeno según un procedimiento catalítico y sin pasar por metanol:



Según un modo de realización de la invención, se ha obtenido ácido cianhídrico por reacción de amoníaco sobre metano o metanol, eventualmente en presencia de aire y/u oxígeno, habiéndose obtenido uno al menos de los reactivos elegidos entre amoníaco, metano y metanol a partir de biomasa.

La producción industrial de ácido cianhídrico HCN actual se basa principalmente en el procedimiento Andrussov que data de los años 1930, que consiste en una amoxidación del metanol siguiendo la cual se hace reaccionar amoníaco con metano en presencia de aire y eventualmente oxígeno sobre un catalizador compuesto por tejidos de platino rodado a una temperatura que va de 1.050°C a 1.150°C, según la reacción:



En general, la relación molar de CH₄/NH₃ va de 1,0 a 1,2, la relación molar (CH₄ + NH₃)/O₂ total va de 1,6 a 1,9; la presión es generalmente de 0,1 a 0,2 MPa (1 a 2 bares).

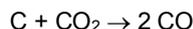
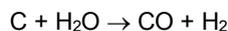
Otro procedimiento (Degussa) para producir HCN se basa en la reacción de amoníaco con metano, en ausencia de oxígeno o aire, a una temperatura del orden de 1.300°C. La reacción se efectúa en tubos de alúmina fritada revestidos interiormente de platino. En haz de tubos se calienta por gas en el interior de un horno.

Se puede utilizar también metanol reemplazando metano para producir HCN según la reacción:



Este procedimiento, descrito especialmente en los años 1950-1960 en las solicitudes de patente británica GB 718.112 y patente británica GB 913.836 de Distillers Company, aplica un catalizador a base de óxido de molibdeno a una temperatura que va de 340°C a 450°C o un catalizador a base de antimonio y estaño a una temperatura que va de 350°C a 600°C.

El amoníaco puede ser obtenido a partir de hidrógeno procedente de gas de síntesis (compuesto esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno) resultante de la gasificación de la biomasa. La gasificación es un procedimiento termoquímico que permite producir un gas rico en hidrógeno a partir de biomasa y un reactivo gaseoso tal como aire, oxígeno o vapor de agua. La transformación tiene lugar a alta temperatura (800-1.000°C) y generalmente a presión atmosférica o poca sobrepresión. La concentración de oxígeno (en el aire o el agua) no es suficiente durante la gasificación para conducir a la oxidación completa. Así, se producen grandes cantidades de CO y H₂ según las siguientes reacciones:



Como biomasa, se puede utilizar cualquier materia de origen animal o vegetal ya indicado previamente.

El hidrógeno, después de conversión por vapor de agua del monóxido de carbono producido del gas de síntesis se purifica antes de introducirse en un reactor catalítico de síntesis de amoníaco a alta presión (10 a 25 MPa (100 a 250 bares)).

El hidrógeno utilizado para preparar amoníaco puede proceder también de la recuperación de licor residual de la fabricación de pastas celulósicas. Se podrá hacer referencia a los documentos de patente francesa FR 2 544 758, patente europea EP 666 831 o patente de EE. UU. 7.294.225 de Chemrec que describen especialmente la gasificación de licores residuales de la fabricación de celulosa.

El metano, como se indicó ya anteriormente puede obtenerse a partir de biogas (CH₄/CO₂) producido por la fermentación de materias orgánicas animales o vegetales en ausencia de oxígeno, eliminándose el CO₂ por lavado del biogas con ayuda de una disolución acuosa alcalina de sosa, potasa o amina o incluso por agua bajo presión o por absorción en un disolvente.

El metano, como se indicó ya anteriormente, puede obtenerse por fermentación de biomasa, o por pirólisis de madera, o por gasificación de cualquier materia de origen animal o vegetal que conduzca a un gas de síntesis compuesto esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno que se hace reaccionar con agua, o por oxidación directa de metano producido a partir de biomasa.

5 La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de metilmercaptopropionaldehído que comprende al menos las siguientes etapas:

(a) deshidratación de glicerol en acroleína a partir de una disolución acuosa de glicerol en presencia de un catalizador ácido,

10 (b) purificación del flujo acuoso procedente de la etapa (a) para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua, con respecto a acroleína,

(c) la reacción del flujo de acroleína obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador,

(d) eventualmente purificación del producto obtenido en la etapa (c).

15 El MMP producido según el procedimiento de la invención a raíz de la etapa (c) o (d) puede además ser sometido a una reacción con ácido cianhídrico o cianuro sódico durante una etapa (e) seguido por una transformación posterior para producir metionina o hidroxianálogo de la metionina, que puede ser entonces eventualmente purificado.

La primera etapa (a) de deshidratación de glicerol puede efectuarse en fase gaseosa en un reactor en presencia de un catalizador a una temperatura que va de 150°C a 500°C, preferiblemente comprendida entre 250°C y 350°C y una presión comprendida entre 10^5 y $5 \cdot 10^5$ Pa.

20 La deshidratación de glicerol puede efectuarse en fase líquida, en este caso la temperatura está comprendida entre 150°C y 350°C a una presión que va de $5 \cdot 10^5$ Pa a $100 \cdot 10^5$ Pa.

Preferiblemente, se efectúa la primera etapa en fase gaseosa.

El reactor utilizado puede funcionar en lecho fijo, lecho fluidizado o lecho fluidizado circulante o en una configuración en módulos (placas o cubos), en presencia de catalizadores sólidos ácidos.

25 Los catalizadores que convienen son materiales homogéneos o multifase, insolubles en el medio de reacción que tienen una acidez de Hammett, indicada H_0 menor que +2 como se indica en la patente de EE. UU. 5.387.720 que hace referencia al artículo de K. Tanabe et al., en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, (1989), cap. 1 y 2; la acidez de Hammett se determina por valoración de amina con ayuda de indicadores o por adsorción de una base en fase gaseosa. Los catalizadores que responden al criterio de acidez H_0 menor que +2, pueden elegirse entre materiales silíceos naturales o de síntesis o zeolitas ácidas; soportes minerales, tales como óxidos, recubiertos por ácidos inorgánicos, mono-, di-, tri- o poliácidos; óxidos u óxidos mixtos o incluso heteropoliácidos.

30 Estos catalizadores podrán estar constituidos en general por una sal de heteropoliácido en la que los protones de dicho heteropoliácido son intercambiados con al menos un catión elegido entre los elementos que pertenecen a los Grupos I a XVI de la Tabla Periódica de los Elementos, conteniendo estas sales de heteropoliácido al menos un elemento elegido del grupo que comprende W, Mo y V.

Entre los óxidos mixtos, se pueden citar igualmente aquéllos a base de hierro y de fósforo y aquéllos a base de cesio, fósforo y tungsteno.

35 Ventajosamente, los catalizadores se eligen entre zeolitas, materiales compuestos Nafion® (a base de ácido sulfónico de polímeros fluorados), alúminas cloradas, ácidos y sales de ácidos fosfotúngsticos y/o silicotúngsticos y diferentes sólidos de tipo óxidos metálicos tales como óxido de tántalo Ta_2O_5 , óxido de niobio Nb_2O_5 , alúmina Al_2O_3 , óxido de titanio TiO_2 , circonia ZrO_2 , óxido de estaño SnO_2 , sílice SiO_2 o silicoaluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnados de funciones ácidas tales como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicato SiO_2 o molibdato MoO_3 . Según los datos de la bibliografía, estos catalizadores tienen todos una acidez de Hammett H_0 menor que +2.

45 Los catalizadores preferidos son circonias sulfatadas, circonias fosfatadas, circonias tungstadas, circonias siliciadas, óxidos de titanio o estaño o alúminas o sílices fosfatadas o fosfotungstadas.

En el procedimiento de la invención, se parte generalmente de glicerol bruto, es decir, conteniendo típicamente 80-90% de glicerol, 1 a 10% de sales, 1 a 4% de materias orgánicas no glicerinosas y 3 a 15% de agua. Ventajosamente, en parte del glicerol desalado, que puede obtenerse a partir de glicerol bruto por cualquier medio conocido por el experto en la materia, como destilación a presión reducida o una desorción súbita a presión reducida o una separación utilizando resinas intercambiadoras de iones, tal como se describe, por ejemplo, en la patente europea EP1978009. Se puede partir también de glicerina sin sal obtenida por procedimientos de transesterificación de aceites catalizados por catalizadores heterogéneos. También se puede partir de glicerina refinada de una pureza mayor que 98%, 99% o 99,5%.

A la entrada del reactor, se utiliza en general una mezcla de glicerol y agua de concentración másica en glicerol que va de 20% a 99%, preferiblemente entre 30% y 80%.

La mezcla glicerol/agua puede utilizarse en forma líquida o en forma gaseosa, preferiblemente en forma de fase gaseosa.

- 5 Un modo de realización preferido de la invención consiste en enviar una mezcla que contiene al menos glicerol, agua, oxígeno o un gas que contiene oxígeno y cuando sea necesario un gas inerte y/o gas de reciclaje, en fase gaseosa, sobre un lecho de un sistema catalítico tal como se definió previamente, mantenido a una temperatura de reacción comprendida entre 150 y 500°C.

- 10 La cantidad de oxígeno se elige de manera que esté fuera del campo de inflamabilidad en cualquier punto de la instalación. La relación molar entre oxígeno molecular y glicerol es generalmente del orden de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,3 a 1,0.

Ventajosamente, la reacción de deshidratación del glicerol puede realizarse igualmente en ausencia de oxígeno, pero en presencia de una cantidad de hidrógeno que va de 0,1% a 10% en volumen con respecto a la mezcla de reacción y un catalizador elegido entre los descritos en la solicitud de patente de EE. UU. 2008/018319.

- 15 La carga enviada al reactor puede calentarse previamente a una temperatura de precalentamiento del orden de aproximadamente 150°C a 350°C.

Se opera a una presión del orden de la presión atmosférica y, más precisamente, preferiblemente, a una presión ligeramente superior.

- 20 La duración del contacto, expresada en segundos, es la relación entre el volumen del lecho de catalizador y el volumen de los reactivos gaseosos enviados por segundo. Las condiciones medias de temperatura y presión que existen en un lecho pueden variar según la naturaleza del catalizador, la naturaleza del lecho catalítico y la dimensión del catalizador. En general, la duración del contacto es de 0,1 a 20 segundos y preferiblemente de 0,3 a 15 segundos.

- 25 Al final de la etapa (a), se obtiene un flujo acuoso, que puede ser líquido o gaseoso, conteniendo la acroleína buscada, agua, el glicerol que no ha reaccionado y subproductos tales como hidroxipropanona, propanaldehído, acetaldehído, formaldehído, ácido acrílico, ácido propiónico, ácido acético, ácido fórmico, acetona, fenol, productos de adición de acroleína sobre glicerol, productos de policondensación del glicerol, éteres de glicerol cíclicos, así como compuestos ligeros tales como nitrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono. Algunos de estos productos son compuestos pesados, otros son compuestos ligeros condensables. Para otros, se trata de compuestos ligeros no condensables en las condiciones de temperatura y presión aplicadas habitualmente.
- 30

La etapa (b) en el procedimiento según la invención consiste en purificar dicho flujo acuoso para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a acroleína, es decir una relación en masa de agua/acroleína menor que 0,15, preferiblemente menor que 0,07, preferiblemente incluso menor que 0,04.

- 35 Según una primera alternativa, la etapa (b) consiste en una purificación del flujo que contiene acroleína, que comprende una absorción en agua o un flujo acuoso reciclado para dejar partir en cabeza los productos no condensables y recuperar en cola una disolución acuosa de acroleína diluida, después una separación agua/acroleína por destilación para obtener en cabeza un flujo gaseoso o líquido que comprenda más de 80% en masa de acroleína y menos de 15% en masa de agua con respecto a acroleína, preferiblemente más de 90% en masa de acroleína y menos de 7% en masa de agua con respecto a acroleína y preferiblemente más de 95% en masa de acroleína y menos de 4% en masa de agua con respecto a acroleína.
- 40

El flujo acuoso que sale de la etapa (a) puede enfriarse mediante uno o varios intercambiadores de calor.

- 45 A continuación, es absorbido en agua o un flujo acuoso reciclado, para formar una disolución acuosa diluida de acroleína que contiene típicamente menos de 7% en masa de acroleína. Esta absorción puede realizarse en una columna rellena o de bandejas, posiblemente a contracorriente. Ventajosamente, se elimina en la cabeza de la columna los compuestos ligeros no condensables, tales como nitrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono.

- 50 La disolución acuosa de acroleína se separa a continuación por destilación. Para ello, se puede utilizar una cadena de columnas de destilación, como se describe por ejemplo en los documentos de patente de EE. UU. 3.433.840 o una sola columna como se describe por ejemplo en los documentos de patente europea EP 1 300 384 o patente europea EP 1 474 374. Esta destilación permite recuperar, por una parte, un flujo constituido mayoritariamente por agua y por otra parte un flujo gaseoso o líquido que contiene una cantidad en masa de acroleína mayor que 75% y una cantidad en masa de agua menor que 15% con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 82% en masa de acroleína y menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 95% en masa de acroleína y menos de 4% de agua con respecto a la acroleína. Este último flujo se envía a la etapa (c).

El flujo constituido mayoritariamente por agua contiene igualmente impurezas pesadas, teniendo un punto de ebullición más elevado que el de la acroleína. La mayor parte de este flujo acuoso se recicla a la etapa de absorción y una pequeña parte de este flujo se elimina, para desconcentrar el bucle de agua de compuestos pesados. Los subproductos ligeros, que tienen un punto de ebullición más débil que la acroleína, como por ejemplo el acetaldéhid, son o eliminados en cabeza en la destilación o quedan en el flujo de la acroleína enviado a la etapa (c) y son eliminados durante la etapa (d) de purificación de MMP. En el caso en que los subproductos ligeros son eliminados en la cabeza de la columna de destilación, el flujo gaseoso o líquido que contiene una cantidad en masa de acroleína mayor que 75% y una cantidad en masa de agua menor que 15% con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 82% en masa de acroleína y menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 95% en masa de acroleína y menos de 4% de agua con respecto a la acroleína, puede recuperarse ventajosamente por trasiego al nivel de una bandeja intermedia situada entre la alimentación de la columna y la cabeza de la columna, como se describe por ejemplo en el documento de patente europea EP 1 300 384.

Opcionalmente, en el caso en que el flujo acuoso que sale de la etapa (a) sea gaseoso, el enfriamiento practicado sobre el flujo acuoso que sale de la etapa (a) puede realizarse a una temperatura tal que la acroleína quede mayoritariamente en forma gaseosa y que se forme una fase líquida que contenga una parte del agua y la mayor parte de los compuestos con un punto de ebullición mayor que el del agua, por ejemplo, ácido acrílico y glicerol. Esa temperatura está comprendida típicamente entre 50°C y 100°C. La fase líquida se separa entonces de la fase gaseosa que contiene la mayor parte de la acroleína. Esta etapa de enfriamiento puede realizarse también en una columna empaquetada o de bandejas. Se puede inyectar en la cabeza de esta columna un pequeño flujo de líquido, por ejemplo, una disolución acuosa. En la cola de esta columna, se recupera un flujo de líquido que contiene las impurezas pesadas como, por ejemplo, glicerol y ácido acrílico. En la cabeza de esta columna sale un flujo gaseoso acuoso que contiene la mayoría de la acroleína. El flujo gaseoso que contiene la acroleína se absorbe a continuación en agua como se describió previamente.

Según una segunda alternativa, la etapa (b) consiste en una purificación parcial del flujo acuoso gaseoso que contiene la acroleína obtenida en la etapa (a), que comprende un enfriamiento de dicho flujo gaseoso y la separación de un flujo líquido constituido en su mayor parte por agua y ácido acrílico y un flujo gaseoso que contiene menos de 15% en masa de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente menos de 4% de agua con respecto a la acroleína. Se puede efectuar, como se describe en la patente europea EP 022 697, primeramente, un lavado del flujo gaseoso acuoso que sale de la etapa (a) con una pequeña cantidad de agua en una columna de lavado para eliminar el ácido acrílico, seguido por enfriamiento del flujo a una temperatura que va en general de 0 °C a 50 °C para condensar la fase acuosa, quedando la mayor parte de la acroleína en forma gaseosa, después una separación de la fase acuosa para recuperar la acroleína llevada en el agua.

Se puede utilizar igualmente una columna de enfriamiento tal como se describe en la patente europea EP 751 110 : el flujo gaseoso que sale de la etapa (a) se introduce en la cola de una columna, de la que se extrae en cola un líquido cuya temperatura es menor que algunos grados en el punto de rocío de la mezcla gaseosa de la alimentación, cuyo líquido se enfría en parte, después se inyecta en la cabeza de la columna, la otra parte del líquido se envía a una columna de separación para recuperar la acroleína. El flujo gaseoso obtenido en la cabeza de la columna de separación es devuelto a la columna de enfriamiento con el flujo gaseoso de alimentación. El flujo gaseoso que sale en la cabeza de la columna de enfriamiento se enfría a una temperatura generalmente de 0°C a 50°C y los líquidos condensados son devueltos a la cabeza de la columna de enfriamiento.

Estos dos dispositivos permiten obtener una mezcla gaseosa de acroleína, productos ligeros y gases no condensables, que contiene menos de 15% en masa de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente menos de 4% de agua con respecto a la acroleína. En la medición en que la acroleína no ha sido separada de los gases no condensables ni de impurezas ligeras, la separación de los compuestos no condensables se efectúa en la etapa (c) y la de las impurezas ligeras se efectúa en la etapa (d).

Según una tercera alternativa, la etapa (b) consiste en una purificación del flujo de acroleína que sale de la etapa (a) por destilación. Esta tercera alternativa es aplicada ventajosamente cuando el flujo que sale de la etapa (a) contiene pocos gases no condensables.

El flujo gaseoso que sale de la etapa (a) se enfría parcialmente mediante uno o varios intercambiadores de calor. Se inyecta a continuación en una columna de destilación que comprende un condensador que permite enfriar el flujo que sale de la cabeza de la columna de destilación a una temperatura de -10°C a 20°C con una presión de 0,1 a 0,3 MPa (1 a 3 bares) y un recalentador que permite tener una temperatura de cola de 100°C a 130°C. El índice de reflujo de la columna es ventajosamente de 2 a 30. En la cola se recupera un flujo constituido por agua e impurezas pesadas. A la salida del condensador de cabeza, se recupera una fase gaseosa constituida por productos no condensables (nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono), que se elimina, y una fase líquida constituida por más de 75% en masa de acroleína y menos de 15% en masa de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 82% en masa de acroleína y menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y más preferiblemente más de 95% en masa de acroleína y menos de 4% de agua con respecto a la acroleína. Esta fase

líquida es en su mayor parte devuelta a la columna para hacer el reflujo y en parte se extrae para alimentar la etapa (c). Alternativamente, el condensador de cabeza de la columna de destilación puede funcionar a una temperatura más elevada, de 30°C a 80°C : en este caso, el flujo líquido que sale del condensador es devuelto a la columna para hacer el reflujo y el flujo gaseoso, que comprende acroleína y productos no condensables, se enfría en un segundo condensador que funciona a una temperatura de -10°C a +20°C de manera que se recupere una fase gaseosa constituida por productos no condensables (nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono), que se elimina, y una fase líquida constituida por más de 75% en masa de acroleína y menos de 15% en masa de agua con respecto a la acroleína y preferiblemente más de 82% en masa de acroleína y menos de 7% de agua con respecto a la acroleína y más preferiblemente más de 95% en masa de acroleína y menos de 4% de agua con respecto a la acroleína. Opcionalmente, la fase líquida puede experimentar una rectificación complementaria para disminuir la cantidad de agua y/o un descabezado para disminuir la cantidad de compuestos ligeros.

La etapa (c) en el procedimiento según la invención consiste en hacer reaccionar un flujo de acroleína líquido o gaseoso obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador. La reacción se efectúa en fase líquida en presencia de un catalizador alcalino, generalmente en ausencia de disolvente, a una temperatura que va preferiblemente de 20°C a 60°C, con un ligero exceso de MSH. Los catalizadores utilizables son por ejemplo bases orgánicas, eventualmente combinadas con un ácido orgánico. Se pueden citar, por ejemplo, bases orgánicas seleccionadas entre aminas tales como las descritas en la solicitud de patente internacional WO 96/40631, las bases orgánicas de tipo N-alquilmorfolina descritas en el documento de patente europea EP 1 556 343 o los sistemas constituidos por un compuesto básico y un compuesto ácido en las relaciones molares menores que 0,3/1 descritas en el documento de patente europea EP 1 408 029. Preferiblemente, se utiliza como catalizador piridina asociada a ácido acético.

Esta reacción puede aplicarse de diferentes maneras, continua o discontinua. La acroleína líquida o gaseosa y el metilmercaptano son introducidos simultáneamente (temporalmente o espacialmente) o sucesivamente en el reactor o la columna de reacción. Ventajosamente, son introducidos en una cola de MMP procedente de un lote precedente o en un flujo de MMP reciclado si se opera la reacción en continuo. Se han descrito numerosos procedimientos y pueden utilizarse para aplicar esta etapa (c).

Del hecho de la purificación del flujo de acroleína utilizado para efectuar la reacción con metilmercaptano, es posible obtener rendimientos elevados en MMP, generalmente superiores a los obtenidos con un procedimiento directo de fabricación de MMP a partir de glicerol.

El MMP así obtenido puede utilizarse tal cual o purificado en una etapa (d), por ejemplo, por destilación. Se separan así impurezas ligeras y productos pesados azufrados que son incinerados a continuación.

La reacción de MMP, eventualmente purificado, con ácido cianhídrico o cianuro sódico se efectúa según las condiciones conocidas para el experto en la materia, según la síntesis de Bücherer o de Strecker, para conducir, o a la metionina, o a hidroxianálogo de la metionina, después de transformación del producto de reacción, como se describe en el documento « Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés », J 6 410-1 a 9.

Según un modo de realización preferido del procedimiento según la invención, la etapa (e) se efectúa por reacción de MMP con ácido cianhídrico en presencia de carbonato de amonio para formar un compuesto de hidantoína, después saponificación con hidrogenocarbonato de potasio o carbonato de potasio, que conduce a metioninato de potasio, el cual, después de acidificación con ácido carbónico conduce a D, L-metionina que cristaliza.

Según otro modo de realización del procedimiento según la invención, la etapa (e) se realiza por reacción de MMP con HCN con una catálisis de piridina o una combinación de piridina y ácido acético que conduce a un compuesto cianhidrina, el cual se hidroliza a continuación en medio ácido sulfúrico en dos etapas sucesivas aplicando una primera temperatura de base (hacia 50°C) y una segunda temperatura más elevada (hacia 100°C). Se aísla hidroxianálogo de la metionina a continuación o por extracción, por ejemplo, por un disolvente tal como metilisobutilcetona o metiletilcetona, o por acidificación con ácido sulfúrico, seguido por decantación para eliminar el sulfato de amonio, seguido por una cristalización de hidroxianálogo de la metionina.

La metionina (o hidroxianálogo de la metionina) obtenida siguiendo el procedimiento de la invención se utiliza para preparar composiciones destinadas a la alimentación de las aves de corral o alimentación animal.

Se describe la invención con más detalle por referencia a los ejemplos siguientes que se proporcionan a título puramente ilustrativo y no limitante.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una disolución acuosa al 20% en masa de glicerol (742 g/h) se vaporiza por paso en un intercambiador con una temperatura de piel de 350°C, después se inyecta a presión atmosférica conjuntamente con un flujo de aire, de caudal 100 litros normales por hora, en un reactor tubular con lecho fijo de 30 mm de diámetro interior, mantenido a 320°C y que contiene 537 gramos de circonia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

Los gases calientes absorbidos son devueltos a una columna de absorción en la que se inyectan en cabeza 742 g/h de agua con una recirculación constituida por un intercambiador externo de tal manera que la temperatura en cabeza de la columna sea de 20°C. El flujo líquido que contiene aproximadamente 5% de acroleína se inyecta a continuación en una torre de destilación que funciona a presión atmosférica. Se condensa la fase vapor y se recuperan 87 g/h de un líquido que contiene aproximadamente 85% de acroleína, 2,4% de formaldehído, 8% de acetaldehído, 1,2% de propionaldehído, 0,2% de acetona, 0,2% de alcohol alílico y 3% de agua.

En un reactor de 500 ml, se introduce una cola de 50 g de MMP, después 1,7 g de una mezcla de piridina al 48% en masa en ácido acético. A una temperatura de reacción de 60°C, se introducen simultáneamente en un periodo de 30 minutos con agitación, 200 g de la disolución de acroleína al 85% obtenida anteriormente y 149,8 g de metilmercaptano al 99,5%, después se deja reaccionar 10 minutos a esta temperatura, antes de rectificar la mezcla a presión reducida a 2 kPa (15 mm de Hg). Se recupera una fracción hirviendo a aproximadamente 65°C de 353 g de MMP cuya pureza se estima en 99%. El acetaldehído, propionaldehído, acetona y alcohol alílico son destilados a temperatura más baja. El rendimiento químico de la transformación del glicerol en MMP se eleva a 78%. Utilizando metilmercaptano procedente de biomasa, es posible obtener MMP conteniendo 100% de carbono renovable.

Ejemplo 2

En un reactor cerrado, se introducen 860 g de una disolución acuosa de carbonato de amonio que contiene 7,8% de amoníaco y 12,4% de dióxido de carbono. Después de haber calentado a 90°C y con agitación vigorosa, se inyectan progresivamente 105 g de MMP producido en el Ejemplo 1 y 28,5 g de ácido cianhídrico. Se lleva la mezcla a continuación a 110 °C durante 1 hora. Se enfría a 80°C, después se desgasea lentamente el reactor de manera que se vuelva a llevar la mezcla que contiene la 5-(2-metilmercaptoetil)hidantoína a presión atmosférica. Se añaden 900 g de una disolución al 40% de hidrogenocarbonato de potasio y se lleva a 180 °C con 0,8 MPa (8 bares) durante 20 minutos. Se descomprime la mezcla progresivamente a continuación a presión atmosférica y se evapora una parte del agua de manera que la mezcla contenga aproximadamente 20% de metioninato de potasio. Se enfría después a los alrededores de 25°C y se inyecta dióxido de carbono con una presión de 0,2-0,3 MPa (2-3 bares) de manera que disminuya el pH a 5,6. Se obtiene una suspensión que se filtra. El sólido recuperado se lava, después se seca. Se recuperan 98 gramos de D, L-metionina. Se recupera el filtrado, se concentra y puede reciclarse en la disolución que contiene 5-(2-metilmercaptoetil)hidantoína.

Ejemplo 3

En un reactor agitado, se introducen 420 g de MMP producido en el ejemplo 1, así como 1,7 g de una mezcla de piridina al 48% en ácido acético. Se inyectan, en un periodo de 45 minutos, 111 g de ácido cianhídrico y al mismo tiempo manteniendo la temperatura entre 35°C y 40°C, después se calienta durante 30 minutos a 45°C. La mezcla obtenida, constituida principalmente por ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)butírico, se adiciona en un periodo de 45 minutos a 60°C a 591 g de una disolución acuosa al 66% de ácido sulfúrico. Se deja agitar 10 minutos a 65°C, después se añaden 380 g de agua caliente a 80°C y se agita durante 2 horas a 90°C. La mezcla de reacción se extrae a continuación con 1.480 g de metilisobutilcetona. La fase superior se evapora a continuación a 70°C a vacío para proporcionar 637 g de ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)butírico al 88% en agua (hidroxianálogo de la metionina).

Ejemplo 4

Una disolución acuosa al 33% de glicerol (450 g/h) se vaporiza por paso en un intercambiador con una temperatura de piel de 350°C, después se inyecta a presión atmosférica conjuntamente con un flujo de aire de 100 litros normales por hora y un flujo de dióxido de carbono de 50 litros normales por hora sobre un reactor tubular en lecho fijo de 30 mm de diámetro interior mantenido a 320°C y que contiene 537 gramos de circonia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigensou)

Los gases calientes son devueltos a la cola de una columna de enfriamiento similar a la descrita en la patente europea EP 751 110, con un enfriamiento externo por recirculación. La temperatura de piel es de 65°C. La disolución acuosa de cola se lleva a 90°C y se rectifica por un flujo de nitrógeno ligero para obtener en la cola una disolución acuosa que contiene 150 ppm de acroleína. Los gases procedentes de esta rectificación (que comprende nitrógeno, acroleína y agua) son devueltos a la columna de enfriamiento.

Los gases que salen de la cabeza de la columna de enfriamiento, comprendiendo 16% molar de acroleína, 1,5% molar de agua (o una relación en masa de agua/acroleína de 0,035) en una mezcla de nitrógeno, CO₂, CO, acetaldehído y O₂ son devueltos a la cola de una columna de absorción alimentada en cabeza por MMP enfriado a -10°C. La cola de la columna se envía a un reactor agitado continuo, en el que se inyectan 64,5 g/h de metilmercaptano y 0,8 g/h de piridina al 48% en masa en ácido acético. La reacción se realiza en fase líquida. El MMP producido es rectificado a presión reducida a 2 kPa (15 mm de Hg) y se recupera una fracción hirviendo a aproximadamente 65°C.

El rendimiento químico de transformación del glicerol en MMP se eleva a 76%.

Ejemplo 5

5 Una disolución acuosa al 25% de glicerol (742 g/h) se vaporiza por paso en un intercambiador con una temperatura de piel de 350°C, después se inyecta a 0,28 MPa (2,8 bares) absolutos conjuntamente con un flujo de oxígeno de 10 litros normales por hora sobre un reactor tubular en lecho fijo de 30 mm de diámetro interior mantenido a 320°C y que contiene 500 gramos de circonia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

10 Los gases calientes que salen del reactor se enfrían a 150°C, después se envían al tercero superior de la altura de una columna de destilación de 10 bandejas que comprende en cabeza un condensador refrigerante a 67°C con 0,2 MPa (2 bares) absolutos. En la cola de esta columna, se recupera un flujo de 630 g/h que contiene agua e impurezas pesadas. A la salida del condensador de cabeza, se recupera una fase líquida (1.540 g/h) que se vuelve a inyectar completamente en la columna y un flujo gaseoso. Dicho flujo gaseoso se enfría a 5 °C por un segundo condensador, que permite dejar escapar los productos no condensables (CO, CO₂ y O₂) y recuperar 108 g/h de un líquido que contiene 83% de acroleína y 5,5% de agua.

15 Este flujo de acroleína, así como un flujo de 80 g/h de metilmercaptano y 0,8 g/h de una mezcla de piridina al 10% en masa en ácido acético se inyectan en una columna empaquetada enfriada a 30°C y provista de recirculación de una parte del líquido que sale en cola a la cabeza. La otra parte del líquido que sale en cola es descabezada a continuación, rectificada después a presión reducida a 2 kPa (15 mm de Hg) y se recupera una fracción hirviendo a aproximadamente 65°C, constituida por MMP con una pureza de 98%.

El rendimiento químico de transformación del glicerol en MMP se eleva a 75%.

Ejemplo 6 (comparativo)

20 Una disolución acuosa al 20% en masa de glicerol (742 g/h) se vaporiza por paso en un intercambiador con una temperatura de piel de 350°C, después se inyecta a presión atmosférica conjuntamente con un flujo de aire de caudal 100 litros normales por hora sobre un reactor tubular en lecho fijo de 30 mm de diámetro interno, mantenido a 320°C y que contiene 537 gramos de circonia tungstada (lote Z1044 Dai Ichi Kigenso).

25 Los gases calientes absorbidos son devueltos a una columna de absorción en la que se inyectan en cabeza 742 g/h de agua con una recirculación constituida por un intercambiador externo de tal manera que la temperatura en cabeza de la columna sea de 20°C.

30 El flujo líquido que contiene aproximadamente 5% de acroleína se inyecta a continuación en una torre de destilación que funciona a presión atmosférica que comprende menos bandejas que en el ejemplo 1. Se condensa la fase vapor y se recuperan 101 g/h de un líquido que contiene aproximadamente 73,5% de acroleína, 2,0% de formaldehído, 6,9% de acetaldehído, 1,0% de propionaldehído, 0,2% de acetona, 0,2% de alcohol alílico y 16,2% de agua, o una cantidad de agua de 22% en masa con respecto a la acroleína.

35 En un reactor de 500 ml, se introducen en cola 50 g de MMP, después 1,7 g de una mezcla de piridina al 48% en masa en ácido acético. A una temperatura de reacción de 60°C, se introducen simultáneamente en un periodo de 30 minutos con agitación, 200 g de la disolución de acroleína al 73,5% obtenida anteriormente y 139 g de metilmercaptano al 99,5%, después se deja reaccionar 10 minutos además a esta temperatura, antes de rectificar la mezcla a presión reducida a 2 kPa (15 mm de Hg). Se recupera una fracción hirviendo a aproximadamente 65°C de 161 g de MMP cuya pureza se estima en 98%. El rendimiento químico de transformación del glicerol en MMP se eleva a 33%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de metilmercaptopropionaldehído por adición de metilmercaptano sobre acroleína, caracterizado por el hecho de que al menos uno entre, acroleína y metilmercaptano, empleado en esta reacción se ha obtenido por una reacción o una sucesión de reacciones a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 5 (a) deshidratación de glicerol en acroleína a partir de una disolución acuosa de glicerol en presencia de un catalizador ácido,
- (b) purificación del flujo acuoso procedente de la etapa (a) para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a la acroleína,
- 10 (c) reacción del flujo de acroleína obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador,
- (d) eventualmente purificación del producto obtenido en la etapa (c).
2. Procedimiento de fabricación de metionina o de hidroxianálogo de la metionina por reacción de ácido cianhídrico o sal sódica de ácido cianhídrico sobre metilmercaptopropionaldehído, habiendo sido obtenido el metilmercaptopropionaldehído por adición de metilmercaptano sobre acroleína, caracterizado por el hecho de que al menos uno entre, acroleína, metilmercaptano o ácido cianhídrico, empleado se ha obtenido por una reacción o una sucesión de reacciones a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:
- (a) deshidratación de glicerol en acroleína a partir de una disolución acuosa de glicerol en presencia de un catalizador ácido,
- 20 (b) purificación del flujo acuoso procedente de la etapa (a) para obtener un flujo de acroleína que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a la acroleína,
- (c) reacción del flujo de acroleína obtenido en la etapa (b) con metilmercaptano en presencia de un catalizador,
- (d) eventualmente, purificación del producto obtenido en la etapa (c),
- 25 (e) reacción del producto obtenido en la etapa (c) o (d) con ácido cianhídrico o cianuro sódico,
- (f) transformación del producto obtenido en (e) en metionina o hidroxianálogo de la metionina y su purificación.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se ha obtenido acroleína por deshidratación de glicerol.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa (b) comprende una absorción en agua o un flujo acuoso reciclado, para dejar partir en cabeza los productos no condensables y recuperar en cola una disolución acuosa de acroleína diluida, después una separación de agua/acroleína por destilación para obtener en cabeza un flujo gaseoso o líquido que comprende más de 80% en masa de acroleína y menos de 15% en masa de agua con respecto a la acroleína.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa (b) consiste en una purificación parcial de flujo acuoso gaseoso que contiene acroleína obtenida en la etapa (a), que comprende un enfriamiento de dicho flujo gaseoso y la separación de un flujo líquido constituido en su mayor parte por agua y ácido acrílico y un flujo gaseoso que contiene menos de 15%, preferiblemente menos de 7%, preferiblemente incluso menos de 4% en masa de agua con respecto a la acroleína.
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa (b) consiste en una purificación del flujo de acroleína que sale de la etapa (a) por destilación.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la etapa (c) se realiza en fase líquida en presencia de un catalizador alcalino, en ausencia de disolvente, a una temperatura que va preferiblemente de 20°C a 60°C, con un ligero exceso de metanotiol.