

(19) **KG** (11) **45** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)³ **C07C 149/20**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(10) 1091854

(21) 3332156/SU

(22) 04.09.1981

(31) 184210

(32) 05.09.1980

(33) US

(46) 01.01.1995, Бюл. №1, 1996

(71) Монсанто Компани, US

(72) Ерл Весли Камминс, Стивн Ервин Глайч, Роберт Майкл Виджилент, US

(73) Новус Итернэшнл Инк., US

(56) 1. Патент США №2745645, кл. 424 - 316, опубл. 1956.

2. Патент США №3175000, кл. 260 - 535, опубл. 1965 (прототип).

(54) Способ получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты

(57) 1. Способ получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты взаимодействием водного раствора, содержащего α -окси- γ -метилмеркаптомасляную кислоту с окисью или гидроокисью кальция, отличающийся тем, что, с целью удешевления процесса, окись или гидроокись кальция используют в твердом виде и процесс ведут при 25 - 100°C

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, последний проводят в присутствии целевой кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты в количестве до 80 % от массы реакционной смеси. Изобретение относится к усовершенствованному способу получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, которая используется в качестве добавки к кормам для животных.

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, которая используется в качестве добавки к кормам для животных.

Известен способ получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, заключающийся в том, что водный раствор α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты обрабатывают карбонатом кальция до pH 5,5 при температуре около 55°C, после отделения сульфата кальция добавляют водный раствор окиси или гидроокиси кальция

при 55°C, затем смесь нагревают при 95°C, разбавляют водой до содержания целевого продукта в растворе около 10 %, фильтруют, затем упаривают воду до выпадения осадка, фильтрованием выделяют целевой продукт, содержащий в качестве примеси 1,5 % аммонийной соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты и около 1 % воды [1].

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, заключающийся в том, что водный раствор α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты обрабатывают при комнатной температуре сульфатом аммония до насыщения и выделения органического слоя, затем к органическому слою добавляют суспензию окиси, гидроокиси или карбоната кальция в воде, фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме. Выход целевого продукта -90 - 95 % [2].

Недостатком известных способов является образование разбавленных растворов, из которых выделяют целевой продукт выпариванием воды, что требует высоких энергетических затрат.

Цель изобретения - удешевление процесса за счет снижения энергетических затрат. Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, заключающийся в том, что водный раствор α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты обрабатывают твердой окисью или гидроокисью кальция при 25 - 100°C.

Взаимодействие α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты с окисью или гидроокисью кальция предпочтительно проводят в присутствии кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, взятой в количестве до 80 % от всей реакционной массы или еще предпочтительнее 20 - 40 мас. %.

Процесс предпочтительно проводят путем смещения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты с окисью или гидроокисью кальция и затем α -окси- γ -метилмеркаптомасляную кислоту контактируют с этой смесью, что упрощает процесс.

Эквивалентное соотношение окиси или гидроокиси кальция и α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты составляет, по меньшей мере, 1:1.

Процесс предпочтительно проводят с водным раствором α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты при 50 - 100°C, а реакционную массу перемешивают предпочтительно при 80 - 100°C.

Процесс предпочтительно проводят контактированием твердой окиси или гидроокиси кальция с кальциевой солью α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, с последующими обработкой раствором α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты при 25 -100°C, перемешиванием реакционной массы при 45 - 100°C и выделением кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты, часть которой возвращают в цикл.

Отличительными признаками способа являются использование в процессе твердых окиси или гидроокиси кальция и контактирование их с раствором α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислотой при 45 - 100°C.

α -окси- γ -метилмеркаптомасляную кислоту получают гидролизом α -окси- γ -метилмеркаптобутиронитрила и соляной кислоты с получением водной суспензии хлористого аммония, содержащего продукт в водной фазе. Этот раствор кислоты после концентрирования в вакууме и фильтрования хлористого аммония используют в данном способе. Обычно раствор содержит примерно 75 - 92 мас. % кислоты и примерно 3-20 % воды. Используемую в данном способе кислоту можно также получать и другими способами.

Для получения продукта - кальциевой соли - используют, по меньшей мере, один эквивалент окиси или гидроокиси кальция на каждый эквивалент кислоты. При получении ее гидролизом в соляной кислоте раствор исходной кислоты содержит хлористый аммоний, который также взаимодействует с окисью или гидроокисью кальция. Поэтому нужно использовать дополнительный эквивалент кальциевого соединения для каждого эквивалента хлористого аммония. Для обеспечения полного взаимодействия α -окси- γ -

метилмеркаптомасляной кислотой желательно используют небольшой избыток кальциевого соединения. Предпочтительным является избыток не выше, чем 10 %, в противном случае снижается чистота продукта.

Для получения кальциевой соли раствор кислоты добавляют прямо к сухой окиси или гидроокиси кальция в смесителе для твердых веществ.

Если кислоту добавляют прямо к окиси или гидроокиси кальция, полученная реакционная масса становится очень вязкой и ее трудно перемешивать. Во избежание этого окись или гидроокись кальция смешивают с частью сухой кальциевой соли перед добавлением кислоты. Согласно такому способу, который является предпочтительным, реакционная масса представляет собой летучий порошок, причем перемешивание не представляет затруднений.

По непрерывному способу порцию полученной кальциевой соли возвращают в мешалку с двумя роторами или в подсобное устройство. Окись или гидроокись кальция добавляют к не перемешиваемой кальциевой соли в течение ее прохождения через систему. После достаточного перемешивания добавляют кислоту, и реакция начинается с продвижения реакционной массы через систему. Выходящий продукт сушат, если необходимо, и часть его возвращают в начало описанной выше системы. Количество кальциевой соли, которую возвращают в цикл, варьирует примерно в пределах 10-80 % полученного продукта, предпочтительно 25 - 50 %.

Время, которое проходит между добавлением кислоты и выходом кальциевой соли, составляет примерно 0,3 - 2 ч, предпочтительно 0,5 - 1 ч.

Согласно периодическому способу кислоту добавляют к смеси, содержащей окись или гидроокись кальция, в течение примерно 0,3 - 4 ч, более предпочтительно 0,5- 2 ч. После завершения добавления кислоты реакционную массу перемешивают еще 0,3- 2 ч для завершения реакции.

Пример 1. Периодическую реакцию проводят при лабораторных условиях в мешалке с сигма-лопатками с двумя ручками. Смесительная камера имеет открытый выход в атмосферу, пыль и пар удаляют через промывочную систему. Порошковую смесь, состоящую из 456 частей влажной кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты (12,3 % воды) и 126 частей гидроокиси кальция, подают в смесительную камеру. Начинают перемешивание, камеру нагревают паром низкого давления до 85 - 90°C. Из воронки по каплям добавляют 522 частей раствора кислоты (91 % кислоты, 7 % H_2O , 2 % NH_4Cl) при 90 - 100°C в течение 40 мин. Эквивалентное соотношение гидроокись кальция: кислота и хлористый аммоний составляет 1,01:1.

После окончания добавления кислоты реакционную массу перемешивают в течение 20 мин при 85 - 90°C. Это дополнительное перемешивание служит для частичной сушки реакционной массы.

Полученную смесь, содержащую 6,1 мас. % H_2O , высушивают в вакуумной печи при 60°C. Анализ показывает, что сухой порошок содержит, %: кальциевая соль - 96,0, хлористая соль 3,3, H_2O - 0,5, $Ca(OH)_2$ - 0,1.

Пример 2. Периодическую реакцию проводят при лабораторных условиях в мешалке с сигма-лопатками с двумя ручками. Смесительная камера имеет открытый выход в атмосферу, пыль и пар удаляют через промывочную систему. Этот пример отличается от примера 1 тем, что сухую кальциевую соль кислоты используют как загрузку, а окись кальция используют вместо гидроокиси кальция и сушат во время смешивания.

342 части сухого продукта загружают в смесительную камеру, добавляют 97 частей окиси кальция. Начинают перемешивать, камеру нагревают паром низкого давления. Из дополнительной воронки по каплям добавляют 522 частей раствора кислоты (89 % эквивалента, 2 % NH_4Cl) при 95°C в течение 20 мин. Эквивалентное соотношение гидроокись кальция: кислота и хлористый аммоний составляет 1,05:1,0.

После окончания добавления кислоты реакционную массу перемешивают 60 мин

при 85 - 90°C.

Состав продукта, %: кальциевая соль - 95, хлористая соль - 3, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 1,0; H_2O - 0,5.

Пример 3. Непрерывную реакцию осуществляют в смесителе с двумя роторами, как описано ниже.

Гидроокись кальция добавляют к продукту для обратного цикла при скорости ИЗ ч/час. Пропускная способность продукта для обратного цикла составляет 200 ч/час. К этой хорошо смешанной смеси добавляют раствор кислоты (89 % кислоты, 2 % NH_4Cl , 9 % H_2O) при скорости 460 ч/час. Соотношение эквивалентов гидроокиси кальция с общими эквивалентами кислоты и NH_4Cl составляет 25 мас. % реакционной массы.

Средняя длительность пребывания в смесителе составляет примерно 30 мин. Смесительную камеру нагревают для выдерживания реакционной массы при 85 - 90°C. Реакционная масса выходит из смесителя в виде мокрого порошка, и ее непрерывно сушат. Часть (200 ч/час) возвращают в смеситель.

Высушенная смесь состоит из, %: кальциевая соль - 95; хлористая соль - 3; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 1, H_2O - 0,5.

Пример 4. Периодическую реакцию проводят при лабораторных условиях в закупоренном смесителе с двумя самососкребающими роторами.

Порошкообразную смесь, состоящую из 7,25 части окиси кальция и 15 частей сухого продукта, добавляют в смеситель. Затем камеру закупоривают и нагревают до 62°C. 21,14 части раствора кислоты (89 % эквивалентов кислоты, 2 % NH_4Cl) впрыскивают при 25°C в течение приблизительно 15с. Реакционную смесь смешивают 5 мин. Полученный продукт представляет собой сухой порошок, содержащий 93,2 % кальциевой соли.

Формула изобретения.

1. Способ получения кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты взаимодействием водного раствора, содержащего α -окси- γ -метилмеркаптомасляную кислоту, с окисью или гидроокисью кальция, отличающийся тем, что, с целью удешевления процесса, окись или гидроокись кальция используют в твердом виде и процессе ведут при 25 - 100°C.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, последний проводят в присутствии целевой кальциевой соли α -окси- γ -метилмеркаптомасляной кислоты в количестве до 80 % от массы реакционной смеси.

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.