



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1428193** **A3**

(5D) 4 C 07 C 149/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

(21) 3812267/23-04

(22) 13.11.84

(31) 550857

(32) 14.11.83

(33) US

(46) 30.09.88. Бюл. № 36

(71) Монсанто Компани (US)

(72) Лоренс Рассель Вольф, Деннис  
Артур Руст и Масахару Такано (US)

(56) Патент США № 2745745, кл. 99-4,  
опублик. 1956.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ОКСИ-4-(МЕ-  
ТИЛТИО)-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Изобретение касается сероор-  
ганических веществ, в частности спо-  
соба получения 2-окси-4-(метилтио)-  
масляной кислоты, которая может  
быть использована как добавка к кор-

мам в сельском хозяйстве. Цель изо-  
бретения - повышение качества целе-  
вого продукта. Процесс ведут а) гид-  
ролизом 2-окси-4-(метилтио)-бутиро-  
нитрила 50-70%-ной  $H_2SO_4$  при 25-65°C;  
б) обработкой полученного 2-окси-  
4-(метилтио)-бутирамида 30-50%-ной  
 $H_2SO_4$  при 89-120°C; в) экстракцией  
с несмешивающимся с водой органиче-  
ским растворителем (метилпропише-  
тон, 2-пентанол, н-бутилацетат и др);  
г) рекстракцией целевого продукта  
в присутствии  $H_2O$ , взятой в количе-  
стве 5-12,2 мас.% в пересчете на эк-  
стракт. Способ позволяет получать  
композиции с отношением мономера и  
олигомера >2,8; цветом (индекс Гард-  
нера) <10, вязкостью 90 сСт (против  
3,38; 18; 109). 7 табл.

(19) **SU** (11) **1428193** **A3**

РПФ-К

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 2-окси-4-(метилтио)-масляной кислоты (НМВА), которая может быть использована как добавка к корму, в частности, для домашней птицы.

Целью изобретения является повышение качества целевого продукта, т.е. имеющего более светлый цвет, меньшую вязкость и лучшую термостойкость, что достигается гидролизом 2-окси-4-(метилтио)-бутиронитрила (НМБН) сначала 50-70%-ной серной кислотой при 25-65°C с последующей обработкой полученного при этом 2-окси-4-(метилтио)-бутирамида 30 - 50%-ной серной кислотой при 89-120°C, экстракцией с несмешивающимся с водой органическим растворителем и рекстракцией целевого продукта в присутствии воды в количестве 5 - 12,2 мас.% в пересчете на экстракт.

**Пример 1.** НМБН (132,10 г, 95%-ной чистоты после газовой хроматографии), полученный из метилмеркаптана, акролеина и цианистого водорода, добавляют к 50%-ному по весу водному раствору серной кислоты (196,14 г) при 50°C в течение 30 мин в колбу с рубашкой, снабженной мешалкой, емкостью 1000 мл. Полученную смесь выдерживают еще 30 мин при 50°C. Промежуточный гидролизат быстро нагревают до 90°C (в течение 20 мин) и подвергают опять реакции в течение 100 мин при 90°C. Через 13 мин при 90°C происходит разделение фаз, где органический слой, содержащий НМВА, выделяется в виде соли. По завершении реакции гидролиза, добавляют 28%-ный по весу аммиачный раствор (58,97 г) к гидролизату при 80°C в течение 20 мин. После добавки немного более чем половины аммиачного раствора из водной фазы осаждаются мелкие кристаллы. В конце добавки аммиака при значении pH 1,76 из-за сильной кристаллизации было очень трудно перемешивать смесь.

Для выделения НМВА из побочных продуктов, содержащихся в нейтрализованном гидролизате, применяют три способа.

В первом из этих способов нейтрализованный гидролизат (50 мл, 63 г) смешивают с метилпропилкетон (50 мл) и водой (10 мл) для экстрагирования НМВА из водной в органиче-

скую кетонную фазу. Кристаллы сульфата аммония остаются в водном слое. Обе фазы подвергаются анализу, результаты которого приведены в табл.1.

Т а б л и ц а 1

| Слой         | Мономер<br>НМВА,<br>% | Олигомеры<br>НМВА,<br>% | НМВА,<br>% | H <sub>2</sub> O,<br>% |
|--------------|-----------------------|-------------------------|------------|------------------------|
| Органический | 27,7                  | 9,03                    | 36,7       | 7,53                   |
| Водный       | 0,22                  | 0,39                    | 0,61       | 53,4                   |

Растворитель упаривают из органической фазы под вакуумом при 70°C в течение 60 мин, затем давление пара снижается до 16 мм рт.ст. абс. Продукт анализируют, он содержит 75,5 вес.% мономера НМВА, 22,8 вес.% олигомеров НМВА и 0,65 вес.% воды. 88%-ный по весу раствор НМВА в воде имеет цвет, который на шкале Гарднера показывает значение 5.

Согласно второму способу получения нейтрализованный гидролизат (50 мл) смешивают с метилпропилкетон (50 мл) с целью экстракции НМВА. После смешения гидролизата и растворителя разделение фаз становится трудным из-за высокого содержания твердых веществ. По завершении разделения после отстаивания в течение ночи органическую и водную фазы подвергают анализу, результаты которого приведены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

| Слой         | Мономер<br>НМВА,<br>% | Олигомеры<br>НМВА,<br>% | НМВА,<br>% | H <sub>2</sub> O,<br>% |
|--------------|-----------------------|-------------------------|------------|------------------------|
| Органический | 28,8                  | 8,34                    | 37,12      | 7,61                   |
| Водный       | 0,17                  | 0,50                    | 0,67       | 52,8                   |

Растворитель упаривают из органического слоя под вакуумом при 70°C в течение 60 мин, причем понижается давление пара до 16 мм рт.ст., продукт НМВА на дне анализируют, он содержит 74,9 вес.% мономера НМВА, 23,7 вес.% олигомеров НМВА и 0,60 вес.% воды. Значение цвета 88%-ного раствора продукта НМВА в воде на шкале Гарднера составляет от 4 до 5.

В третьем способе разделения нейтрализованный гидролизат дистиллируют от летучих под вакуумом при 70°C в течение 60 мин, причем давление пара снижается до 15 мм рт.ст. абс. В перегонном сосуде образуется очень густой шлам. Отфильтровав твердые вещества, фильтрат анализируют. Он содержит 75,2 вес.% мономера НМВА, 20,2 вес.% олигомеров НМВА и 3,28 вес.% воды. Значение цвета 88%-ного по весу раствора продукта НМВА в воде на шкале Гарднера составляет от 4 до 5.

**Пример 2.** НМВН (200), полученный по способу примера 1, медленно добавляют к 50%-ному по весу раствору серной кислоты (299 г) при 50°C в течение 30 мин в колбу с рубашкой емкостью 1000 мл. Полученную смесь выдерживают еще в течение 30 мин. Полученный промежуточный гидролизат быстро нагревают до 90°C (в течение 20 мин) и выдерживают еще в течение 100 мин. После 60 мин при 90°C гидролизат приобретает коричневатый цвет. Конечный гидролизат состоит из двух фаз.

Не подвергая гидролизат нейтрализации, его смешивают с одинаковым количеством метилпропилкетона и после разделения фаз растворитель отгоняют в вакууме от экстракта при 70°C в течение 120 мин. Полученный продукт содержит 63,6 вес.% мономера НМВА, 35,2 вес.% олигомеров НМВА, 0,11 вес.% НМВН, 0,61 вес.% промежуточного амида, 2,11 вес.% воды и 0,27 вес.% сульфатных ионов. Цвет 88%-ного водного раствора продукта на шкале Гарднера имеет значение от 5 до 6.

**Пример 3.** НМВН (656 г), полученный по способу примера 1, при перемешивании медленно добавляют к 50%-ному водному раствору серной кислоты (981 г) при 50°C в течение 60 мин, в реактор вместимостью 2 л,

снабженный пропеллерной мешалкой. Полученный раствор выдерживают еще в течение 30 мин, затем температуру реакции повышают до 90°C в течение 26-30 мин и выдерживают при 90°C в течение 120 мин. По окончании реакции порцию гидролизата (1604,4 г) смешивают с метилпропилкетонам (1283,5 г) при 50-60°C в разделительном сосуде емкостью 5 л в течение ок. 10 мин, чтобы экстрагировать продукт НМВА из гидролизата. Затем водную фазу удаляют из сосуда и слой экстракта (2073,2 г) промывают водой (207,5 г) при 50°C. Водный слой (48,8 г; 6,0% НМВА) выливают из сосуда.

Раствор упаривают из экстракта под вакуумом при 50°C, продолжая перегонку, пока давление пара не снизилось до 30 мм рт.ст. Затем к остатку под поверхность добавляют воду (20 мл) и температуру в перегонном сосуде повышают до 70°C, чтобы отгонять остаточный растворитель с водяным паром. Когда давление пара снижается до 20 мм рт.ст. абс. при 70°C дистилляция с водяным паром закончена. Чистый продукт, оставшийся в перегонном сосуде, после дистилляции с водяным паром подвергают анализу. Он содержит 74,0 вес.% мономера НМВА, 24,4 вес.% олигомеров НМВА, 1,8 вес.% воды и 0,45 вес.% сульфатных ионов. Этот продукт разбавляют водой, получая 88%-ный по весу продукт НМВА, цвет которого на шкале Гарднера имеет значения от 5 до 6.

**Пример 4.** НМВН (263,16 г), полученный способом примера 1, медленно добавляют к 65%-ному по весу раствору серной кислоты (301,45 г) при 50°C в течение 60 мин в колбу с рубашкой емкостью 1000 мл, снабженную мешалкой. Полученную смесь выдерживают в течение 30 мин при 50°C. Затем к промежуточному гидролизату добавляют воду (188,91 г), чтобы снизить концентрацию гидролизующей кислоты до 40% по массе на основе отсутствия нитрила. Температуру содержимого реактора затем повышают с 50 до 90°C (в течение 25 мин) и выдерживают при 90°C в течение 115 мин.

На первой стадии гидролиза (т.е. во время реакции) в 65%-ном растворе серной кислоты (начальная концентрация при 50°C) вязкость реакционной смеси сильно повышается и реакционная система начинает образовывать две отдельные фазы, одна из них содержит промежуточный 2-оксиг-4-метилтиобутирамид, а другая — только что добавленный к смеси НМВН.

Во время второй фазы гидролиза, т.е. в ходе превращения промежуточного амида в кислотный продукт при температуре 90°C, сохраняется одна фаза без всякого разделения фаз. По окончании гидролиза гидролизат подвергают анализу, он содержит 35,21 вес.% мономера НМВА, 0,31 вес.% димера НМВА, 0,01 вес.% НМВН и 0,01 вес.% промежуточного амида.

Другую порцию гидролизата НМВА данного примера подвергают экстракции, применяя различные растворители.

В каждом примере 100 вес.ч. гидролизата смешивают с 60 вес.ч. растворителя в разделительном сосуде. После перемешивания и разделения фаз 100 вес.ч. органического слоя промывают 12,5 вес.ч. воды и водный рафинат (100 вес.ч.), промывают 60 вес.ч. растворителя. Все экстракции проводят при комнатной температуре, т.е. при 25°C. Для каждого растворителя определяют коэффициенты распределения при равновесии между органической и водной фазами. Коэффициент распределения определяют по концентрации НМВА в органической фазе в соотношении к концентрации НМВА в водной фазе. Результаты экстракций с различными растворителями в данном примере приведены в табл.3.

Т а б л и ц а 3

| Растворитель (точка кипения) | Экстракт в отношении промывочной воды | Растворитель в отношении рафината |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 1                            | 2                                     | 3                                 |
| Метилэтилкетон (79,6°C)      | 5,4                                   | 14,6                              |
| Метил-н-пропилкетон (102°C)  | 4,3                                   | 6,2                               |

Продолжение табл.3

| 1                              | 2                  | 3    |
|--------------------------------|--------------------|------|
| 5 Метилизобутилкетон (116,9°C) | 2,6                | 4,7  |
| н-Бутанол (117,3°C)            | 15,4               | 24,0 |
| 10 изо-Бутанол (107,9°C)       | 11,2               | 9,7  |
| втор.-Бутанол (99,5°C)         | 9,6                | 11,9 |
| 15 трет.Бутанол (82,8°C)       | Нет разделения фаз | 20,5 |
| 20 2-Пентанол (118,9°C)        | 5,2                | 15,3 |
| н-Амиловый спирт (137,5°C)     | 12,3               | 15,3 |
| н-Бутиральдегид (75,7°C)       | 1,4                | 12,6 |
| 25 Этилацетат (77,1°C)         | Нет разделения фаз | 6,3  |
| 30 н-Бутилацетат (126,5°C)     | 1,9                | 4,9  |
| н-Пропилацетат (101,6°C)       | 2,4                | 7,5  |
| изо-Пропилацетат (90°C)        | 2,3                | 5,4  |
| 35 Диэтиловый эфир (34,6°C)    | 2,6                | 4,5  |
| Днизопропиловый эфир (68°C)    | 40,1               | 2,1  |
| 40 Хлористый метилен (40°C)    | 6,7                | 0,6  |
| Дихлорэтан (83,5°C)            | 10,4               | 0,8  |
| Трихлорэтилен (86,7°C)         | 9,2                | 1,8  |

П р и м е р 5. Получают НМВА по следующей схеме. В этой системе гидролизат НМВА получают в периодической системе реакции, состоящей из одиночного реактора, снабженного мешалкой, однако на двух стадиях реакции. На первой стадии НМВН медленно добавляют к серной кислоте, причем получают промежуточный гидролизат, содержащий

2-окси-4-метилтиобутирамид. Промежуточный гидролизат разбавляют водой и температуру повышают, чтобы превратить промежуточный амид в НМВА. Окончательный гидролизат подают в промежуточный сосуд. Оттуда его непрерывно подают приблизительно в середину экстракционной колонны Карра с ситчатыми тарелками, в которую растворитель подают возле дна, а промывную воду возле верха. Верхний погон экстракта предварительно нагревают в теплообменнике и подают в колонну для дистилляции с водяным паром. На низу колонны находится жидкий продукт, содержащий НМВА и воду. Пары из верхней части колонны конденсируются в конденсаторе и направляются в сепаратор, из которого растворитель рециркулируется в нижнюю часть экстракционной колонны, а вода рециркулируется в верхнюю часть экстракционной колонны для промывки.

Выходящий из низа экстракционной колонны рафинат подвергают дистилляции с водяным паром в колонне, чтобы выделить остаточный растворитель из паров в верхней части колонны, которые также направляются к конденсатору, где они конденсируются и подаются в сепаратор. На дне колонны находятся водные отходы, которые удаляются.

В типичном периодическом гидролизе данного примера 65,1 мас.% серной кислоты (142,3 кг) подают в реактор на стадии 1 и в реактор медленно добавляют НМВН (120,1 кг) в течение 61 мин при температуре от 50 до 54°C. На стадии 1А промежуточный гидролизат разбавляют до концентрации кислоты 40,1% (на основе отсутствия нитрила), добавляя воду и нагревая до 89°C в течение 30 мин. Затем гидролизат еще выдерживают при 90°C в течение 75 мин. Затем удаляют летучие компоненты, постепенно снижая давление примерно до 110 мм рт.ст. абс. в течение ок. 45 мин, снижая температуру примерно до 65°C. Приблизительно 11 кг вещества улетучиваются. Затем гидролизат вливают в промежуточный сосуд.

Конечный гидролизат из промежуточного сосуда непрерывно подают в колонну в количестве 181 г/мин и метилизобутилкетонный растворитель (МІВК) подают в нижнюю часть экстрак-

ционной колонны в количестве 100 г/мин. Промывную воду вводят в верхнюю часть колонны. В колонне проводят непрерывную противоточную экстракцию примерно при 59°C при возвратно-поступательном движении тарелок с 140-228 ударами в минуту, получая экстракт, который удаляют из верха колонны, и водный рафинат, который удаляют из низа колонны. Предварительно нагретый в теплообменнике экстракт подают в колонну для перегонки с водяным паром, где дистиллируют растворитель при давлении 235 мм рт.ст. в верху, при 82°C в верхней части колонны и 88°C в нижней части колонны, получая низовой продукт в количестве 78 г/мин, который состоит из водного раствора НМВА. Пары из верхней части, содержащие 100 г/мин МІВК и 50 г/мин воды, конденсируются в конденсаторе и поступают в сепаратор.

Рафинат из низа колонны подвергают перегонке с водяным паром в колонне при давлении в верхней части колонны 760 мм рт.ст., температуре верха 97°C и температуре в сосуде 107°C, получая пар в верхней части, содержащий 0,9 г/мин МІВК и 5 г/мин воды, которые смешивают с парами из верхней части колонны, конденсируют в конденсаторе и направляют в сепаратор. При дистилляции рафината в колонне в нижней части колонны получают продукт 144 г/мин, который направляют к отходам.

Экстракционная колонна представляет собой колонну Карра с ситчатой тарелкой диаметром 2,54 см и высотой 2,1 м.

После достижения стабилизированного состояния гидролизат, поступающий из сосуда, и водный продукт из низа перегонной колонны периодически отбирают для анализа. Результаты анализов приведены в табл.4.

Т а б л и ц а 4

| Показатель | Гидролизат, | Продукт,  |
|------------|-------------|-----------|
|            | %           | %         |
| 1          | 2           | 3         |
| НМВА       | 38,2~42,3   | 89,2~91,8 |
| Вода       | 25,1~28,4   | 8,20~10,8 |

Продолжение табл.4

| 1                  | 2           | 3           |
|--------------------|-------------|-------------|
| Сульфатный ион     | 25,6 ~ 28,0 | 0,45 ~ 1,3  |
| Мономер НМВА       | 33,9 ~ 35,1 | 72,8 ~ 80,2 |
| Олигомеры НМВА     | 4,3 ~ 7,2   | 11,4 ~ 16,9 |
| Цвет (по Гарднеру) | 2 ~ 4       | 3,5 ~ 5,5   |

и анализируют. В табл.5 приведены результаты этих анализов.

Т а б л и ц а 5

| Показатель         | Гидролизат, % | Продукт, %  |
|--------------------|---------------|-------------|
| НМВА               | 41,2 ~ 41,6   | 87,1 ~ 91,9 |
| Вода               | 25,5 ~ 26,6   | 11,8 ~ 12,2 |
| Сульфатный ион     | 27,1 ~ 27,9   | 0,52 ~ 0,62 |
| Мономер НМВА       | -             | 74,9 ~ 75,4 |
| Олигомеры НМВА     | -             | 13,8 ~ 15,0 |
| Цвет (по Гарднеру) | -             | 3           |

Пример 6. Гидролизат получают по способу примера 5. В экстракционную колонну Карра подают гидролизат в количестве 204 г/мин. Колонна работает при 60°C, вводят растворитель МИБК в количестве 112 г/мин и промывную воду в количестве 23 г/мин, ситчатая тарелка сотрясается с 170 ударами в минуту, получают экстракт, который предварительно нагревают до 99,5°C при абсолютном давлении 451 мм рт.ст. и направляют в перегонную колонну для экстракта. В верхней части колонны давление составляет 451 мм рт.ст. и температура 99,5°C, в сосудах — температура 102°C, в нижней части колонны получают концентрированный водный продукт НМВА в количестве 94,0 г/мин. В верхней части перегонной колонны для экстракта образуются пары в количестве 112 г/мин МИБК и 42,5 г/мин воды. Эти пары смешивают с верхними парами от перегонки рафината, конденсируют и подают в сепаратор. Рафинат, образующийся на дне экстракционной колонны, подают в колонну для перегонки рафината, удаляя растворитель перегонкой при давлении 451 мм рт.ст. и температуре 93°C в верхней части колонны и 94°C в нижней части колонны. В верхней части колонны образуются пары в количестве 0,7 г/мин МИБК и 12,5 г/мин воды. Эти пары смешивают с верхними парами от перегонной колонны для экстракта, конденсируют и подают в сепаратор. На дне перегонной колонны рафината образуются водные отходы в количестве 129,0 г/мин, которые удаляют.

После достижения стабилизированного состояния в данном примере периодически отбирают пробы продукта

Пример 7. 63,1 вес.% раствора серной кислоты (1555 г, содержащий 980 г, т.е. 10 моль серной кислоты) подают в реактор, снабженный мешалкой емкостью 5 л. В течение часа НМВН (1310 г; 10 моль) добавляют к серной кислоте в реакторе при 50°C, в то время как реактор охлаждают ледяной ванной. По завершении добавки нитрила полученную смесь выдерживают при 50°C в течение полчаса, затем добавляют воду (900 г) и полученную разбавленную смесь (40%-ная по массе серная кислота на основе отсутствия нитрила) нагревают до 90°C в течение часа и еще час выдерживают с целью превращения амида в кислотный продукт.

Конечный гидролизат упаривают под вакуумом при 70-90°C, пока не будет достигнуто конечное давление 100 мм рт.ст., причем было удалено 37 г летучих. Во время отгона летучих из гидролизата осадилось небольшое количество твердых веществ, добавляют 2,2 г воды, чтобы растворить твердые вещества.

Выделяют НМВА из порции гидролизата, работая с противоточной экстракционной системой на четырех ступенях. Согласно этому примеру гидролизат (200 г) и МИБК (40 г) смешивают на первой ступени, получая экс-

тракт и рафинат. Порцию (100 г) рафината подают совместно с МІВК (20 г) на вторую ступень. После выделения экстракта на второй стадии 85 г рафината второй ступени направляют на третью ступень, где перемешивают с дополнительной порцией МІВК (17 г). После выделения экстракта на третьей стадии 70 г рафината третьей стадии смешивают с МІВК (14 г) на четвертой ступени. Все экстракции проводят при комнатной температуре. После разделения фаз на каждой ступени экстракции фазы экстракта и рафината анализируют относительно НМВА, результаты приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

| Ступень | Анализ НМВА, вес. % |         |
|---------|---------------------|---------|
|         | Экстракт            | Рафинат |
| 1       | 57,6                | 5,67    |
| 2       | 16,4                | 1,82    |
| 3       | 5,5                 | 0,70    |
| 4       | 2,0                 | 0,28    |

Пример 8. НМВН (107,6 кг) добавляют к 64,9%-ному по весу раствору серной кислоты (123,9 кг) в эмалированный реактор вместимостью 38 л, снабженный внешним теплообменником, циркуляционным насосом и трубопроводами для циркуляции и охлаждения содержимого реактора. Нитрил добавляют в течение 59 мин. В течение первых девяти минут смесь нагревается с 30 до 60°C и в течение последних 50 мин температура поддерживается при 60°C. После завершения добавки нитрила смесь перемешивают еще 15 мин при 60°C, получая промежуточный гидролизат. Затем к реакционной смеси, содержащей 40%-ной по весу серной кислоты на основе отсутствия нитрила, добавляют воду (77,2 кг) и полученную смесь нагревают с 60 до 89°C в течение 30 мин. Затем смесь выдерживают еще 88 мин при 89°C, получая конечный гидролизат, содержащий НМВА.

По завершении гидролиза содержимое реактора обрабатывают под вакуумом, упаривая 21 фунтов (9,5 кг) воды и летучих.

После отгонки летучих гидролизат в количестве 204 г/мин вводят в экстракционную колонну с ситчатыми тарелками диаметром 2,54 см, на месте 61 см ниже верха набора тарелок 244 см. В верх колонны подают воду (23,5 г/мин) и МІВК (112 г/мин) подают в низ. МІВК составлял непрерывную фазу в экстракционной зоне. Экстракционная колонна работает при температуре примерно 60°C. Экстракт от верхней части колонны проходит через предварительный нагреватель, где он нагревается до 115°C при атмосферном давлении. При подобных условиях значительное количество МІВК упаривается. Оставшуюся жидкую органическую фазу подают в верх перегонной колонны диаметром 7,6 см и высотой 229 см с выступающей на 0,64 см металлической насадкой Каннона.

В нижнюю часть колонны подают пар в количестве 19 г/мин. Давление на верш колонны атмосферное и температура на низу колонны составляет 116°C. Продукт из низа колонны анализируют, он содержит 88,9% НМВА, 0,56% сульфатных ионов и воду. Цвет продукта по шкале Гарднера составляет 4.

Пример 9. Гидролизат НМВА получают по способу примера 8. Гидролизат экстрагируют, подавая его в количестве 201 г/мин в экстракционную колонну диаметром 2,54 см с ситчатыми тарелками, на месте 61 см ниже верха набора тарелок 244 см. В верх колонны подают воду в количестве 22,5 г/мин и МІВК вводят в низ колонны в количестве 111 г/мин. Фаза растворителя представляла собой непрерывную фазу в экстракционной зоне. Колонна работала при температуре около 60°C.

Экстракт верха экстракционной колонны подают в теплообменник, где он нагревается до 71°C при 147 мм рт.ст. Значительное количество МІВК упаривается при этих условиях и остаточную жидкую фазу подают в верхнюю часть перегонной колонны типа, описанного в примере 8. В низ колонны подают пар в количестве 28,5 г/мин.

Давление в верху колонны составляет 147 мм рт.ст.

В нижней части получают продукт, который согласно анализу содержит 89,0 вес.% НМВА, 0,54 вес.% сульфатных ионов и воду.

**Пример 10.** НМВН (ок. 200 г), полученный по способу, описанному в примере 1, медленно добавляют к 50%-ному по массе раствору серной кислоты (299 г) при 65°C. Полученную смесь подвергают реакции в течение периода, достаточного для превращения общего количества НМВН в 2-окси-4-(метилтио)бутирамид. Промежуточный гидролизат быстро нагревают до температуры примерно 120°C и подвергают реакции в течение периода, достаточного для превращения общего количества промежуточного амида в НМВА. Полученный продукт НМВА затем выделяют из конечного гидролизата согласно способу, описанному в примере 5.

**Пример 11.** НМВН (ок. 200 г), полученный по способу, описанному в примере 1 описания, медленно добавляют к 70%-ному по массе раствору серной кислоты (214 г) при 25°C. Полученную смесь подвергают реакции в течение периода, достаточного для превращения общего количества НМВН в 2-окси-4-(метилтио)бутирамид. Промежуточный гидролизат разбавляют до концентрации серной кислоты 30% по массе (на основе отсутствия нитрила) путем добав-

ления воды, затем быстро нагревают до температуры примерно 120°C и подвергают реакции в течение периода, достаточного для превращения общего количества промежуточного амида в НМВА. Полученный продукт НМВА затем выделяют из конечного гидролизата согласно способу, описанному в примере 5.

Анализ композиции НМВА, полученной согласно известному способу, осуществлялся таким же образом, как и анализ композиции, полученной согласно предлагаемому способу. Известную композицию разбавили водой до получения водного раствора, содержащего 89 вес.% 2-окси-4-(метилтио)масляной кислоты, что определялось стандартным титрованием  $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ . Кинематическая вязкость определялась при 25°C; а цвет оценивался по индексу цвета Гарднера (диапазон значений от 1 до 18). Соотношение мономера с олигомерами НМВА определялось газовой хроматографией. Относительная стабильность определялась температурой, при которой началось выделение газа, когда образец подвергли калориметрии с возрастающим ускорением. Результаты вышеописанного анализа приведены в табл. 7. Сравнение запаха двух образцов в качественном отношении осуществлялось таким образом, что равновесный пар ввели в контакт с органами обоняния. Не было установлено существенного отличия в запахе.

Т а б л и ц а 7.

| Образец<br>согласно<br>способу | Вязкость<br>(сантистокс<br>при<br>25°C) | Соотно-<br>шение<br>моно-<br>мер/<br>/оли-<br>гомеры | Цвет<br>(ин-<br>декс<br>Гард-<br>нера) | Выде-<br>ление<br>газа<br>эндо-<br>терм.,<br>тем.,<br>°C |
|--------------------------------|---|--|--|--|
| Извест-<br>ный                 | 109                                     | 3,38   | 18+                                    | 165  |
| Предла-<br>гаемый              | <90                                     | >2,8   | <10                                    | >150   |

Таким образом, приведенные результаты испытаний показывают преимуще-  
ства композиции, полученной согласно

изобретению, по сравнению с компози-  
цией известного способа. В то время  
как данные не подтверждают существен-



ного улучшения запаха, известная композиция уступила предлагаемой в вязкости и значении цвета. Эти два свойства имеют наибольшее значение, а улучшение этих свойств, наряду с повышением соотношения мономера с олигомерами, приводит к улучшенной композиции.

#### Ф о р м у л а   и з о б р е т е н и я

Способ получения 2-окси-4-(метилтио)-масляной кислоты гидролизом 2-окси-4-(метилтио)-бутиронитрила водным раствором серной кислоты с использованием нагревания с последую-

щей экстракцией несмешивающимся водной органическим растворителем и рекстракцией целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения качества целевого продукта, гидролиз 2-окси-4-(метилтио)-бутиронитрила сначала проводят 50-70%-ной серной кислотой при 25-65°C с последующей обработкой полученного при этом 2-окси-4-(метилтио)-бутирамида 30-50%-ной серной кислотой при 89-120°C, а рекстракцию проводят в присутствии воды в количестве 5-12,2 мас.% в пересчете на экстракт.

Редактор М.Бандура

Составитель Т.Власова  
Техред А.Кравчук

Корректор Э.Лончакова

Заказ 4869/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

6-  
17-  
18-  
19-  
20-