

DESCRIPTION

TITRE : Procédé de préparation du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile ou de son équivalent sélénié et applications

L'invention porte sur une amélioration d'un procédé de fabrication du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN), à partir de 3-méthylthiopropional (MTP) ou de 3-méthylsélénopropional (MSeP), respectivement, et d'acide cyanhydrique (HCN).

L'HMTBN et l'HMSeBN sont des précurseurs de la synthèse de la méthionine et de son équivalent sélénié, la sélénométhionine. A titre d'illustration, une synthèse de la méthionine à partir de l'HMTBN est décrite dans le document WO01/60790A1. Par réaction avec l'ammoniac, l'HMTBN est transformé en 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN) lequel est à son tour mis à réagir avec l'acétone en milieu basique pour former le 2-amino-4-méthylthiobutyramide (AMTBM). Une hydrolyse catalytique de l'AMTBM conduit au méthioninate d'ammonium depuis lequel la méthionine est récupérée.

L'HMTBN est aussi un intermédiaire de fabrication de l'analogue hydroxy de la méthionine, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA). Par exemple, on connaît, selon le document US2001/0001105A1, un procédé en continu d'une synthèse de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) à partir du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) qui consiste, dans une première étape, à hydrater l'HMTBN en 2-hydroxy-4-méthylthiobutyramide (HMTBM) en présence d'une solution aqueuse d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique, puis, dans une seconde étape, à hydrolyser l'HMTBM en HMTBA. Des synthèses comparables peuvent être conduites en série séléniée pour mener à l'acide 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyrique (HMSeBA).

La dimension du marché de la méthionine n'est plus à présenter, notamment en nutrition animale, et ses procédés de fabrication sont toujours le champ de nombreux développements.

L'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA), l'équivalent liquide de la méthionine, ses sels, ses chélates, notamment les chélates métalliques (de Ca, Zn, Co, Mn, Cu, Fe, Mg ...) et ses esters, comme les esters isopropylique et tertiobutylique de l'HMTBA, sont eux aussi largement utilisés en nutrition animale. De même, les dérivés séléniés de cet acide, de ces sels, de ces chélates et de ces esters ont un intérêt majeur en nutrition animale.

La préparation de l'HMTBN à partir d'acide cyanhydrique (HCN) et de 3-méthylthiopropional (MTP) est bien connue et amplement utilisée à l'échelle industrielle, à l'exemple du procédé divulgué dans le document US2012/215022A1. Ce procédé comporte les étapes suivantes :

on fait réagir le MTP avec l'HCN en présence d'un catalyseur choisi parmi des amines, dans un réacteur multizone, pour conduire à un mélange réactionnel contenant l'HMTBN formé ainsi que les réactifs, MTP et HCN et le catalyseur, et

on extrait l'HCN non réagi du milieu réactionnel vers une zone d'absorption contenant du MTP et du catalyseur, où il réagit de nouveau.

Selon ce procédé, on obtient des rendements en HMTBN supérieurs à 99% molaire.

La réaction du MTP avec l'HCN en HMTBN étant équilibrée, le milieu réactionnel contient toujours, en plus de l'HMTBN, de l'HCN et du MTP résiduels.

En utilisant un ratio HCN / MTP proche de 1 et en extrayant l'HCN résiduel du milieu réactionnel, le procédé selon US2012/215022A1 permet d'améliorer la rentabilité du procédé. En outre, le recours à un catalyseur de type amine permet de limiter la formation de sous-produits issus du MTP par rapport à d'autres catalyseurs basiques.

Les inconvénients de ces procédés sont des concentrations résiduelles en HCN et en MTP significatives dans l'HMTBN obtenu.

La présence d'HCN résiduel dans l'HMTBN conduit à la formation d'acide formique dans les étapes aval responsable d'une baisse de la qualité du produit final et/ou d'une augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO) des effluents aqueux les rendant coûteux à traiter.

Selon EP0601195A1, dans le cadre de la fabrication de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) à partir d'HMTBN, il est illustré une étape de préparation d'HMTBN à partir de MTP et d'HCN. La réaction est réalisée dans un rapport molaire HCN : MTP de 1,1, en présence de NaOH, puis de l'acide sulfurique est ajouté pour abaisser le pH à 3. L'HCN n'ayant pas réagi est extrait par distillation sous pression, permettant de limiter la formation d'acide formique précité. La teneur en MTP reste toutefois importante et nuit à la pureté des produits formés en aval et notamment l'HMTB.

La présence de MTP dans le milieu réactionnel est en effet tout aussi préjudiciable car cet aldéhyde entraîne la formation de produits de dégradation de type aldol, crotomères et dérivés, issus de réactions d'oligomérisation du MTP, qui contribuent tout autant que l'HCN à la diminution des rendements en méthionine ou en HMTBA et possiblement à une moindre qualité du produit final si ces produits ne sont pas extraits.

La présente invention fournit une solution permettant d'abaisser les teneurs en MTP et en HCN dans le milieu réactionnel et donc de réduire les inconvénients liés à leur présence, ayant pour conséquence d'accroître les rendements de synthèse, d'éviter des traitements coûteux des effluents du procédé et d'améliorer la qualité du produit final.

L'invention apporte un procédé de préparation du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN) à partir de 3-

méthylthiopropenal (MTP) ou de 3-méthylsélénopropenal (MSeP), respectivement, et d'acide cyanhydrique (HCN), qui comprend au moins les étapes suivantes :

on ajuste le rapport molaire de l'HCN au MTP ou au MSeP à une valeur supérieure ou égale à 1 et on ajuste et on maintient le pH à une valeur supérieure ou égale à 3,5, pour obtenir
5 un milieu réactionnel dans lequel l'HMTBN ou le HMSeBN est formé,

puis on abaisse le pH du milieu réactionnel à une valeur inférieure ou égale à 2,5 et on extrait l'HCN du milieu réactionnel,

et on récupère l'HMTBN ou l'HMSeBN.

Il a été découvert qu'en combinant des valeurs déterminées du rapport de HCN au MTP
10 et des valeurs déterminées du pH du milieu réactionnel dans la synthèse et l'extraction de l'HCN, respectivement, selon le procédé ci-dessus, on parvient à favoriser la consommation de MTP dans le milieu réactionnel, ce qui permet de récupérer un flux d'HMTBN ou d'HMSeBN ne contenant pas ou très peu d'aldéhyde et d'HCN. Ce procédé présente en outre un intérêt majeur en ce que pour être implémenté, la ligne de production classique peut être adaptée sans
15 transformation substantielle.

L'ajustement des valeurs respectivement du rapport de HCN au MTP et du pH du milieu réactionnel, à la première étape du procédé, est nécessaire pour favoriser la formation de l'HMTBN ou l'HMSeBN, avec une concentration en MTP résiduelle aussi faible que possible.

S'agissant du rapport de HCN au MTP, on sait que l'équilibre de la réaction conduit à
20 une concentration résiduelle faible en MTP lorsqu'il est supérieur à 1. Selon l'invention, il est déterminé à une valeur d'au moins 1 ; avantageusement cette valeur reste proche de 1, elle peut notamment varier de 1 à 2, la valeur de 2 devant être considérée comme maximale puisqu'au-delà l'excès d'HCN est fortement préjudiciable économiquement. Le pH du milieu réactionnel est déterminé à une valeur d'au moins 3,5, mais elle est préférentiellement d'au moins 4 et encore
25 mieux d'au moins 5, pour une réaction optimale, ce qui est un paramètre important lors de la mise en œuvre de cette synthèse à l'échelle industrielle.

Avant d'aborder l'invention en détails, certains termes et expressions employées dans le présent texte sont définis.

Par « valeur supérieure ou égale à » ou « valeur d'au moins », on entend que la limite
30 supérieure n'est évidemment pas illimitée. Comme dit précédemment, la réaction du MTP avec l'HCN est connue de l'homme du métier et il appartient à ses connaissances générales d'estimer la valeur au-delà de laquelle l'étape concernée ne peut plus être réalisée. Ainsi, à la première étape, le rapport HCN / aldéhyde ne dépassera généralement pas 2 ; de même le pH du milieu réactionnel n'excèdera pas 8.

35 Egalement, par « valeur inférieure ou égale à » ou « valeur d'au plus », l'homme du métier comprend qu'en-deçà d'une limite inférieure, l'étape concernée ne peut plus être conduite.

Ainsi, lorsque la valeur du pH du milieu réactionnel est abaissée à une valeur de 3,5 ou en-dessous, on comprend qu'elle ne peut pas descendre en-dessous de 0.

Par aldéhyde dans le présent texte, on désigne indifféremment le MTP (qui est aussi équivalent à MMP pour méthyl mercapto propionaldéhyde et à AMTP pour aldéhyde méthylthiopropionique) et le MSeP.

Des caractéristiques préférentielles du procédé de l'invention sont ci-après mentionnées, elles peuvent être considérées seules ou en combinaison.

Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, on ajuste le rapport molaire de l'HCN au MTP à une valeur supérieure ou égale à 1,02. En-dessous, on observe que les performances du procédé ont tendance à diminuer. Mais avantageusement, cette valeur ne dépasse pas 1,5, l'énergie nécessaire pour extraire l'HCN devenant trop importante par rapport aux gains espérés.

Un autre avantage d'un procédé de l'invention réside dans la gamme très large de températures dans laquelle il peut être mené. Une gamme préférée va de 50°C à 110°C. Selon la température, l'HCN est à l'état liquide ou gazeux. Dans une variante d'exécution, l'HCN est alimenté sous forme gazeuse dans le milieu réactionnel et la température dudit milieu est maintenue au-dessus de 30°C, mieux encore au-dessus de 50°C, voire même au-dessus de 60°C.

Les conditions de pression dans le milieu réactionnel sont de l'ordre de 1 à 1,5 bara (bar absolu).

L'ajustement du pH à une valeur d'au moins 3,5 et son maintien à cette valeur sont généralement assurés par une solution tampon. Celle-ci peut être choisie parmi tous les couples adaptés auxquels l'homme du métier a recours, comme l'acide citrique/citrate de sodium, acide citrique/soude caustique, citrate de sodium/acide phosphorique.

Selon une caractéristique principale d'un procédé de l'invention, à la deuxième étape, on abaisse le pH du milieu réactionnel à une valeur inférieure ou égale à 2,2, en particulier à une valeur inférieure ou égale à 2, voire à une valeur inférieure ou égale à 1,5.

Le pH du milieu réactionnel est abaissé à une valeur inférieure ou égale à 2,5 par un acide que l'homme du métier est à même de choisir sur la base de ses compétences. Il est notamment choisi parmi les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et tout mélange de ceux-ci.

L'HCN peut être extrait du milieu réactionnel par toute technique appropriée telle que le stripage (à l'aide d'un gaz vecteur tel que la vapeur d'eau, l'azote, l'air, le CO₂ et tout mélange de ceux-ci), l'évaporation, la distillation, des procédés membranaires. Dans une variante préférée de l'invention, on utilise l'évaporation.

L'extraction de l'HCN permet de le recycler à l'étape de réaction avec l'aldéhyde. Il peut être recyclé directement, il peut aussi être traité par une ou plusieurs opérations avant d'être réintroduit dans le milieu réactionnel.

Le procédé de l'invention peut être conduit en continu, c'est d'ailleurs un mode préféré d'utilisation de ce procédé.

Comme dit précédemment, les applications d'un procédé de l'invention comprennent la fabrication de la méthionine, de la sélénométhionine, de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) et de l'acide 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyrique (HMSeBA),

Ainsi, l'invention apporte un procédé de fabrication de la méthionine ou de la sélénométhionine, à partir respectivement du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN), le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

on prépare l'HMTBN ou l'HMSeBN par un procédé tel que défini précédemment, généralement ou dans l'une quelconque de ses variantes, et

on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en méthionine ou sélénométhionine, respectivement, par l'une des voies suivantes :

a) on convertit directement l'HMTBN ou l'HMSeBN en méthionine ou sélénométhionine ; à titre d'exemple, cette conversion peut être réalisée en présence au moins d'eau et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone, et éventuellement, voire de préférence en présence d'ammoniac, ou

b) on fait réagir l'HMTBN avec NH_3 et CO_2 pour conduire à l'hydantoïne de la méthionine qui est saponifiée avec une base telle que NaOH , K_2CO_3 , pour conduire au méthioninate de Na ou de K ; ce méthioninate est ensuite acidifié pour former la méthionine,

tel que décrit par exemple dans US5990349A, ou

c) on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile (AMSeBN),

on convertit l'AMTBN ou l'AMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyramide (AMTBM) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyramide (AMSeBM), puis

on hydrolyse l'AMTBM ou l'AMSeBM en méthionine ou en sélénométhionine,

tel que décrit par exemple dans WO01/60790A1, ou

d) on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile (AMSeBN),

on convertit l'AMTBN ou l'AMSeBN en méthionine ou en sélénométhionine ;

A titre d'exemple, la conversion de l'AMTBN ou l'AMSeBN en méthionine ou en sélénométhionine, respectivement, selon la voie d) peut être réalisée en présence au moins

d'eau et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone, et éventuellement en présence d'ammoniac.

L'invention fournit aussi un procédé de fabrication de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) ou de l'acide 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyrique (HMSeBA), à partir respectivement du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN), le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

on prépare l'HMTBN ou l'HMSeBN par un procédé tel que défini précédemment, généralement ou dans l'une quelconque de ses variantes, et

on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en HMTBA ou en HMSeBA.

A titre d'exemple, on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en HMTBA ou en HMSeBA, en présence au moins d'eau, d'un acide faible tel que l'acide acétique, l'acide formique et l'acide propionique, et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone.

L'invention et ses avantages sont illustrés dans les exemples ci-après.

Exemple 1 : Synthèse d'HMTBN selon l'invention dans un ratio molaire de HCN : MTP de 1,1 : 1

La synthèse HMTBN est réalisée en mettant en contact un flux d'HCN gazeux contenant 10% d'HCN, 61% de N₂, 1% de CO₂, 4% de CO et 24% d'eau, exprimés en pourcentages massiques, avec du MTP liquide. Le ratio molaire est 1,1 : 1. Le milieu est tamponné à pH = 5 par un mélange acide citrique / citrate de sodium et la réaction a lieu à 70°C.

La solution d'HMTBN obtenue contient 70.5% (massiques) d'HMTBN, 4000 ppm d'HCN, 1000 ppm de MTP et 29% (massiques) d'eau.

Le pH de ce mélange est abaissé à 2 par de l'acide sulfurique. L'HCN est extrait du mélange par évaporation, en chauffant ledit mélange à 65°C à 250 mbars. Le milieu final ne contient plus que 65 ppm d'HCN et 1200 ppm de MTP, 72% (massiques) d'HMTBN et 27,9% (massiques) d'eau.

Les vapeurs sont en partie condensées. Les gaz restants composés de 75% (massiques) d'HCN, 9% (massiques) d'air et 16% (massiques) d'eau sont renvoyés avec le flux d'HCN dans la synthèse.

Le liquide composé de 97% (massiques) d'eau, 0,2% (massique) de MTP et 2,8% (massiques) d'HCN est renvoyé avec le MTP dans la synthèse.

Exemple 2 : Synthèse d'HMTBN selon l'invention dans un ratio molaire de HCN : MTP de 1,05 : 1

La synthèse HMTBN est réalisée en mettant en contact un flux d'HCN gaz contenant 10% d'HCN, 61% de N₂, 1% de CO₂, 4% de CO et 24% d'eau exprimés en pourcentages massiques, avec du MTP liquide. Le ratio molaire est 1,05 : 1. Le milieu est tamponné à pH = 5 par un mélange acide citrique / citrate de sodium et la réaction a lieu à 70°C.

5 La solution d'HMTBN obtenue contient 70.5% (massiques) d'HMTBN, 2000 ppm d'HCN, 1900 ppm de MTP et 29.1% (massiques) d'eau.

Le pH de ce mélange est abaissé à 2 par de l'acide sulfurique. L'HCN est extrait du mélange par évaporation, en chauffant le mélange à 65°C à 250 mbars. Le milieu final ne contient plus que 50 ppm d'HCN, 2100 ppm de MTP, 72% (massiques) d'HMTBN et 27,8% (massiques) d'eau.

Les vapeurs sont en partie condensées. Les gaz restants comprimés composés de 66% massiques d'HCN, 18% d'air et 16% d'eau sont renvoyés avec le flux d'HCN dans la synthèse.

Le liquide composé de 97% (massiques) d'eau, 0,5% (massiques) de MTP et 2,5% (massiques) d'HCN est renvoyé avec le MTP dans la synthèse.

15

Exemple 3 : Synthèse d'HMTBN à différents pH

La synthèse d'HMTBN est réalisée dans les conditions de l'Exemple 1 ci-dessus, à la différence que, une fois l'HMTBN obtenu, le pH est abaissé respectivement à 3,4 (à titre de comparaison), à 2,2, à 2 et à 1,5 (selon l'invention). Le pH est abaissé par l'ajout d'acide sulfurique. Pour chaque essai, la teneur, avant (A) et après le retrait (B) d'HCN du milieu réactionnel, en HMTBN, en HCN, en MTP et en HMTBM résultant de l'hydratation de l'HMTBN formé, est mesurée. Celles de l'HMTBN, du MTP et de l'HMTBM sont déterminées par HPLC, celle de l'HCN l'est par analyse Raman. L'HCN est retiré par stripage à l'azote à un débit de 0,5 L/min et collecté dans un piège contenant de la soude dont la teneur en HCN correspondant

25

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

Tableau

Mélange réactionnel	pH	HMTBN (%m/m)	HCN (ppm)	MTP (ppm)
A	3,4	68	4000	740
B		76	>200	9500
C		-	6500	-
A	2,2	70	4000	800
B		81	nd	1800
C		-	4000	-
A	2,0	70	4000	800

B		76-79	nd	1020
C		-	3600	-
A	1,5	68	4000	890
B		72	nd	1120
C		-	4200	-

nd signifie non déterminé

Ces résultats démontrent que lorsque le pH du milieu réactionnel est abaissé à un pH inférieur ou égal à 2,5, en particulier à un pH de 2,2, de 2, ou de 1,5, l'augmentation de la teneur en MTP est fortement réduite, limitant ainsi la formation de produits de dégradation du MTP et conduisant à de l'HMTBN de haute qualité.

On observe en outre qu'aux valeurs de pH auxquelles le milieu réactionnel est abaissé selon l'invention, la quantité d'HCN collecté (C) correspond sensiblement à la quantité d'HCN extrait, alors que lorsque le pH n'est abaissé qu'à 3,4, elle est beaucoup plus élevée, ce qui signifie que l'HCN se reforme au détriment de l'HMTBN. Cette observation est d'ailleurs cohérente avec la quantité de MTP mesurée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN) à partir de 3-méthylthiopropional (MTP) ou de 3-méthylsélénopropional (MSeP), respectivement, et d'acide cyanhydrique (HCN), caractérisé en ce que,
- on ajuste le rapport molaire de l'HCN au MTP ou au MSeP à une valeur supérieure ou égale à 1 et on ajuste et on maintient le pH à une valeur supérieure ou égale à 3,5, pour obtenir un milieu réactionnel dans lequel l'HMTBN ou le HMSeBN est formé,
- puis on abaisse le pH du milieu réactionnel à une valeur inférieure ou égale à 2,5 et on extrait l'HCN du milieu réactionnel,
- et on récupère l'HMTBN ou l'HMSeBN.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajuste le rapport molaire de l'HCN au MTP à une valeur supérieure ou égale à 1,02.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajuste et on maintient le pH à une valeur supérieure ou égale à 4, de préférence supérieure ou égale à 5.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est conduit à une température allant de 50 à 110°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajuste et on maintient le pH par une solution tampon choisie parmi les couples acide citrique/citrate de sodium, acide citrique/soude caustique, citrate de sodium/acide phosphorique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à la deuxième étape, on abaisse le pH du milieu réactionnel à une valeur inférieure ou égale à 2,2, en particulier à une valeur inférieure ou égale à 2, voire à une valeur inférieure ou égale à 1,5.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on abaisse le pH du milieu réactionnel par un acide choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et tout mélange de ceux-ci.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on extrait l'HCN du milieu réactionnel par évaporation, stripage, distillation ou procédé membranaire.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'HCN extrait est recyclé dans ledit procédé.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est conduit en continu.

11. Procédé de fabrication de la méthionine ou de la sélénométhionine, à partir respectivement du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN), caractérisé en ce que

on prépare l'HMTBN ou l'HMSeBN par un procédé tel que défini à l'une quelconque des
5 revendications 1 à 10, et

on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en méthionine ou sélénométhionine, respectivement, par l'une des voies suivantes :

a) on convertit directement l'HMTBN ou l'HMSeBN en méthionine ou sélénométhionine,
ou

10 b) on fait réagir l'HMTBN avec NH_3 et CO_2 pour conduire à l'hydantoïne de la méthionine qui est saponifié avec une base telle que NaOH , K_2CO_3 , pour conduire au méthioninate de Na ou de K ; ce méthioninate est ensuite acidifié pour former la méthionine, ou

c) on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile (AMSeBN),

15 on convertit l'AMTBN ou l'AMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyramide (AMTBM) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyramide (AMSeBM), puis

on hydrolyse l'AMTBN ou l'AMSeBM en méthionine ou en sélénométhionine, ou

d) on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN) ou en 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile (AMSeBN),

20 on convertit l'AMTBN ou l'AMSeBN en méthionine ou en sélénométhionine.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la conversion de l'HMTBN ou de l'HMSeBN en méthionine ou sélénométhionine, respectivement, selon la voie a), est effectuée en présence au moins d'eau et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone, et éventuellement en présence d'ammoniac.

25 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la conversion de l'AMTBN ou l'AMSeBN en méthionine ou en sélénométhionine, respectivement, selon la voie d), est effectuée en présence au moins d'eau et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone, et éventuellement en présence d'ammoniac.

14. Procédé de fabrication de l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutyrique (HMTBA) ou de
30 l'acide 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyrique (HMSeBA), à partir respectivement du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN) ou du 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile (HMSeBN), caractérisé en ce que

on prépare l'HMTBN ou l'HMSeBN par un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et

35 on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en HMTBA ou en HMSeBA.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on convertit l'HMTBN ou l'HMSeBN en HMTBA ou en HMSeBA, respectivement, en présence au moins d'eau, d'un acide faible et d'un catalyseur comprenant au moins l'un de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone.