



P.- 35.062
Pos-10833 Sumitomo

339942

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION **porveintafios**

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,
Japón

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR BETA-
METILMERCAPTOPROPIONALDEHIDR "
(Clase Internacional CC7c)



Esta invención se refiere a un procedimiento para producir beta-metilmercaptopropionaldehído (al que se denominará en la Memoria "M-aldehído") haciendo reaccionar acroleína con metilmercaptán en presencia de un catalizador. Más particularmente, la invención se refiere a un método para preparar M-aldehído en elevados rendimientos haciendo reaccionar, en presencia de un catalizador, metilmercaptán con una disolución que contiene acroleína, que comprende acroleína, agua y al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de aldehídos alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas, siendo preparada dicha disolución que contiene acroleína purificando una disolución acuosa cruda de acroleína obtenida a partir de un gas de reacción de formación de acroleína.

Hasta ahora, el M-aldehído, que es útil como material de partida intermedio para la metionina, un aminoácido esencial, ha sido obtenido en un rendimiento de 95% o más, basado en la acroleína de partida, haciendo reaccionar metilmercaptán con acroleína de elevada pureza que contiene al menos 95% en peso de acroleína, en presencia de un catalizador y a una temperatura de -50°C a 120°C . Sin embargo, según el procedimiento anterior, la acroleína de alta pureza reacciona rápidamente generando un calor de reacción, y pueden formarse impurezas a causa del calor de reacción. Además, en la operación de purificación y concentración para preparar la acroleína de elevada pureza a partir de una disolución acuosa cruda de acroleína, las pérdidas de acroleína debidas a polimerización o disolución son grandes, y el rendimiento de acroleína en dicha operación no es, ordinariamente, de más del 50-80%

339942



Comercialmente, la acroleína se prepara, o bien condensando formaldehído con acetaldehído, o bien oxidando propileno con oxígeno o aire. En cualquiera de los procedimientos, el gas de reacción es condensado o absorbido en agua para obtener una disolución acuosa diluída de acroleína (a la que se denominará en la Memoria "disolución acuosa cruda de acroleína"), que contiene, además de aproximadamente 1 a 30% en peso de acroleína, grandes cantidades de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos no saturados, cetonas, agua, líquidos de alto punto de ebullición y las impurezas similares.

El tratamiento de purificación y concentración de la disolución acuosa cruda de acroleína se lleva a cabo separando primero por destilación acetaldehído que contiene acroleína y pequeñas cantidades de propionaldehído, acetona y agua, y después separando del destilado el acetaldehído por destilación, y separando a continuación los polímeros y una pequeña cantidad de agua. En este tratamiento, la acroleína concentrada es calentada necesariamente en la parte del destilador, particularmente en la operación de destilación o rectificación para separar el acetaldehído. Por lo tanto, en dicha parte, la acroleína tiende a sufrir una desnaturalización a causa de su dimerización o polimerización, y se hace necesario utilizar una gran cantidad de un estabilizante para la acroleína. Además, para eliminar los polímeros formados en dicha operación de rectificación, se requiere que la acroleína sea sometida a un tratamiento de purificación posterior. Según los experimentos de los autores de la presente invención,



se ha comprobado que en el tratamiento de purificación y concentración de una disolución acuosa cruda de acroleína, para producir una acroleína de elevada pureza a una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 95% en peso, se pierde aproximadamente de 10-50% en peso de acroleína, particularmente en la operación de rectificación para separar el acetaldehído y en la operación de rectificación o destilación para separar los polímeros y similares. En estas operaciones de purificación, no solamente es grande la cantidad de acroleína perdida, sino que también las columnas de destilación están expuestas a ser obstruidas a causa de los polímeros y similares, y por lo tanto se hacen difíciles las operaciones continuas durante un periodo de tiempo grande.

Para evitar las pérdidas de acroleína en la operación de purificación y concentración de una disolución acuosa cruda de acroleína hasta obtener acroleína de alta pureza, la publicación de la Patente Japonesa nº 19.090/65 ha proporcionado un procedimiento para producir M-aldehído, en el que se utiliza una disolución acuosa cruda de acroleína que contiene de 1 a 40% de acroleína, sin rectificación, como material de partida, y se hace reaccionar con metilmercaptán a una temperatura de -50°C a 50°C, en presencia de un catalizador de base orgánica con una constante de disociación, a 25°C, de hasta 2×10^9 . No obstante, en el anterior procedimiento, el metilmercaptán es utilizado en una cantidad de aproximadamente 3 veces el número de moles de acroleína. Como se deduce claramente de esto, es grande el desperdicio de metilmercaptán, y el sistema de catalizador está sometido necesaria-

339942



mente a una restricción concreta. Según algunos experi-
mentos, se ha demostrado que en el anterior procedimien-
to el rendimiento de M-aldehído es bajo en el caso de em-
plear metilmercaptán en menor cantidad que la cantidad
5 equimolar de acroleína. Además, como en el procedimiento
anterior se forman impurezas complejas, se encuentran di-
ficultades en la preparación de M-aldehído de alta pureza,
y se encuentran muchas dificultades en la producción de
metionina de alta pureza.

10 Un objeto de la presente invención es pro-
porcionar un procedimiento para producir M-aldehído con
elevados rendimientos, haciendo reaccionar metilmercaptán
con una disolución que contiene acroleína preparada puri-
ficando simplemente una disolución acuosa cruda de acro-
15 leína, sin pérdidas de acroleína, procedimiento que está
enteramente desprovisto de los inconvenientes de los pro-
cedimientos convencionales.

Otro objeto de la invención es proporcio-
nar un procedimiento para producir M-aldehído de elevada
20 pureza en elevados rendimientos, sin pérdida de acroleína
causada por desnaturalización o polimerización, y sin la
subproducción de impurezas, haciendo reaccionar metilmer-
captán con una disolución que contiene acroleína, que con-
tiene de 50 a 90% en peso de acroleína y que no contiene
25 ningún ácido orgánico no saturado.

Otro objeto aún de la invención es propor-
cionar un procedimiento para producir M-aldehído en el que
éste es producido con elevada pureza y altos rendimientos,
y otro compuesto diferente de la acroleína contenido en la
30 disolución acuosa cruda de acroleína es separado fácilmen-
te para disminuir la pérdida de acroleína, rectificando la



la disolución acuosa cruda de acroleína para preparar la disolución que contiene acroleína compuesta esencialmente de (a) acroleína, (b) agua y (c) al menos un compuesto de carbonilo seleccionado del grupo que consta de aldehidos alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas, haciendo reaccionar con metilmercaptán la disolución que contiene acroleína, y separando después dichos (b) agua y (c) compuesto de carbonilo del producto de reacción resultante, para obtener M-aldehído.

La presente invención es un procedimiento para producir M-aldehído de alta pureza en elevados rendimientos haciendo reaccionar metilmercaptán, en presencia de un catalizador, con una disolución que contiene acroleína preparada separando de una disolución acuosa cruda de acroleína los componentes principales de punto de ebullición superior a la acroleína.

Según el procedimiento de la presente invención, la cantidad de acroleína perdida es relativamente pequeña en la operación de purificación para separar de una disolución acuosa cruda de acroleína los componentes principales de punto de ebullición superior a la acroleína. Por lo tanto, cuando se utiliza como material de partida una disolución que contiene acroleína que comprende acroleína, agua y un miembro seleccionado del grupo que consta de aldehidos alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas, disolución de la que han sido separados los componentes principales de punto de ebullición superior a la acroleína, no solamente no tiene lugar la pérdida de acroleína que sucede en la producción de acroleína de elevada pureza, sino que también es diluido el calor de reac-

339942



ción gracias a los efectos disolventes de dichos componen-
tes distintos de la acroleína, con lo que pueden impedirse
la desnaturalización y polimerización de la acroleína.

Además, como el M-aldehído es de punto de
5 ebullición superior a la acroleína y es más estable, cual-
quier compuesto diferente de la acroleína que haya estado
contenido en la disolución que contiene acroleína, es sepa-
rado más fácilmente del M-aldehído crudo resultante que en
el caso de ser separado directamente a partir de la disolu-
10 ción que contiene acroleína, con el resultado de que se sim-
plifica la rectificación de la disolución acuosa cruda de
acroleína disminuyendo la pérdida de acroleína.

La disolución que contiene acroleína utili-
zada como material de partida en la presente invención es
15 una disolución obtenida condensando o tratando con agua un
gas de reacción de formación de acroleína, y purificando
la disolución acuosa cruda resultante de acroleína de modo
que la disolución comprenda (a) acroleína, (b) agua y (c)
al menos un compuesto de carbonilo seleccionado del grupo
20 que consta de aldehídos alifáticos saturados y cetonas ali-
fáticas saturadas.

La disolución que contiene acroleína emplea-
da en el procedimiento de la presente invención contiene
ordinariamente de 50 a 90% en peso de acroleína. En el ca-
25 so de una disolución con una concentración de acroleína ex-
cesivamente elevada, se hace complicado purificar la diso-
lución acuosa cruda de acroleína empleada para la prepara-
ción de dicha disolución, y se pierde una gran cantidad de
acroleína. En el caso de una disolución de concentración
30 de acroleína excesivamente baja, las impurezas perjudicia-



les no han sido eliminadas por completo, y se disminuye la velocidad de reacción de la formación de M-aldehído.

El empleo de una disolución que contiene acroleína que contiene dichos componentes aporta ventajas tan considerables como las que se mencionan a continuación. Una ventaja es que no solamente se simplifica el tratamiento de purificación adoptado para preparar esta disolución a partir de una disolución acuosa cruda de acroleína, en comparación con el tratamiento de purificación adoptado en la producción de acroleína de alta pureza, sino que también las pérdidas de acroleína por polimerización en dicho tratamiento de purificación pueden ser disminuídas considerablemente, sin someter la acroleína a condiciones severas de purificación. La pérdida de acroleína por polimerización en el caso anterior no es, ordinariamente, de más de aproximadamente 1 a 5%. Otra ventaja es que la acroleína es añadida al sistema de reacción en un estado tal que ha sido diluída con dichos componentes diferentes de la acroleína, de tal modo que en virtud de los efectos disolventes de dichos componentes puede evitarse la reacción rápida de la acroleína y puede inhibirse el aumento rápido de la temperatura de reacción. La reacción de formación del M-aldehído es altamente exotérmica, y, además, la acroleína es un compuesto notablemente inestable y es fácilmente desnaturalizada o polimerizada. Por lo tanto, se requiere que la temperatura de la reacción sea controlada. En lo que respecta a este punto, la presencia de los componentes antedichos dá resultados muy favorables, y por tanto, en el procedimiento de la presente invención, el rendimiento de M-aldehído, basado en

339942



la acroleína de partida, puede aumentarse hasta 95-99%.

Los compuestos de carbonilo antes mencionados, es decir los aldehidos alifáticos saturados y las cetonas alifáticas saturadas, ordinariamente comprenden formaldehido, acetaldehido, propionaldehido y acetona. Estos compuestos de carbonilo no muestran ninguna acción perjudicial para la reacción de formación de M-aldehido, y pueden ser separados más fácilmente en el sistema de purificación del M-aldehido resultante que en la purificación de una disolución que contiene acroleína. Por lo tanto, el contenido de los mismos no está particularmente limitado. Como una disolución que contiene acroleína, obtenida purificando una disolución acuosa cruda de acroleína, contiene ordinariamente de 1 a 15% en peso, aproximadamente, de tal compuesto de carbonilo, es conveniente utilizar como tal una disolución que contiene acroleína que tiene un contenido de compuesto de carbonilo dentro de dicho intervalo. No obstante, para aumentar el efecto disolvente, el compuesto de carbonilo puede añadirse separadamente a una disolución que contiene acroleína para aumentar la proporción del compuesto de carbonilo en la disolución que contiene acroleína. En este caso, si el contenido de compuesto de carbonilo se hace excesivamente alto, se requiere un dispositivo de reacción de gran volumen y se ocasionan desventajas de operación, y por lo tanto es deseable mantener controlado el contenido en como máximo 45% aproximadamente.

Además, el agua en pequeña cantidad tampoco perjudica a la reacción de formación de M-aldehido. Sin embargo, en el caso en que hay presente una gran propor-

339942



ción de agua en la disolución de partida que contiene acroleína, es necesaria una cantidad en exceso de metilmercaptano para evitar la hidratación de la acroleína. Por consiguiente, no sólo se aumenta el desperdicio de metilmercaptán en la operación de la reacción de formación del M-aldehído, sino que también emigra un exceso de metilmercaptán al M-aldehído resultante, bien como tal o en un estado combinado con el M-aldehído, y a causa de esto es probable que surjan varios problemas en su tratamiento de purificación. Asimismo, a causa de lo anterior, también se dificulta la producción de metionina de elevada pureza. Por lo tanto, es deseable que el contenido de agua sea bajo, y es preferible utilizar una disolución que contiene acroleína que tiene un contenido de agua tal que, en general, la capa de la disolución que contiene acroleína no se separa de la capa de agua que contiene una pequeña cantidad de acroleína. Este intervalo de contenido de agua es de menos de aproximadamente 15% en peso. Ordinariamente, una disolución que contiene acroleína, obtenida por purificación de una disolución acuosa cruda de acroleína, tiene un contenido de agua de 1 -15% en peso, y es preferible utilizar una disolución que contiene acroleína con un contenido de agua dentro de dicho intervalo.

La disolución que contiene acroleína de la presente invención comprende sustancialmente los componentes antedichos, pero no ha de estar contenido en la misma ningún ácido orgánico no saturado. Es necesario separar este ácido previamente porque forma impurezas complejas en el sistema de reacción de formación de M-aldehído, dificultando la obtención de M-aldehído de elevada pureza. La

339942



emigración o migración de un ácido orgánico saturado en la disolución que contiene acroleína no presenta inconvenientes, pero ordinariamente el ácido puede ser separado juntamente con el ácido orgánico no saturado.

5

La disolución que contiene acroleína antes mencionada que se utiliza en el procedimiento de la presente invención, es obtenida ordinariamente oxidando catalíticamente propileno, o condensando acetaldehído con formaldehído y deshidratando el condensado, para formar un gas de reacción de formación de acroleína, y condensando el gas o sometiendo el gas a un tratamiento de absorción en agua para formar una disolución acuosa cruda de acroleína, y destilándola después.

10

15

Para la oxidación del propileno antes citada, se adopta un procedimiento en el que el propileno es oxidado, sobre un catalizador, con aire u oxígeno, en presencia de un diluyente tal como vapor de agua o nitrógeno, ordinariamente bajo condiciones de 250° -500°C y 0,1 a 10 atm. Como catalizador puede emplearse un catalizador opcional, pero es preferible un sistema de catalizador de fosfomolibdato de bismuto, un sistema de cobre o un sistema de telurio. Además, para la formación de la acroleína a partir de formaldehído y acetaldehído, se emplea usualmente un procedimiento en el que una disolución acuosa de formaldehído de aproximadamente 30% y acetaldehído, se hacen pasar en forma gaseosa a aproximadamente 280 -320°C sobre gel de sílice impregnada con un álcali. De los procedimientos anteriores, se adopta frecuentemente el primero.

20

25

30

Las disoluciones acuosas crudas de acroleína obtenidas a través de los procedimientos anteriores con

339942



5 tienen ordinariamente, además de aproximadamente 1 a 30% en peso de acroleína, aldehidos tales como formaldehido, acetaldehido o propionaldehido, ácidos orgánicos no saturados tales como ácido acrílico, cetonas tales como acetona, agua y líquidos de alto punto de ebullición.

10 La disolución de partida que contiene acroleína empleada en el procedimiento de la presente invención puede obtenerse fácilmente sometiendo dicha disolución acuosa cruda de acroleína a un tratamiento de rectificación, bien a presión atmosférica o bajo presión reducida a una temperatura, en la parte superior de la columna de destilación, inferior a 55°C. El destilado obtenido en este caso tiene siempre un contenido de agua de hasta 15% en peso, y no contiene en absoluto ningún ácido orgánico no saturado. Es decir, una gran cantidad de agua y de materiales de alto punto de ebullición quedan en el residuo, y pueden separarse fácilmente. La rectificación puede llevarse a cabo de modo efectivo utilizando una columna rellena, una torre de platos y dispositivos similares que se emplean en las operaciones de rectificación ordinarias. En este tratamiento de rectificación, la cantidad de acroleína perdida puede ser controlada de modo que sea inferior a varias unidades por ciento.

25 Al producir M-aldehido utilizando la disolución que contiene acroleína de la presente invención, la reacción puede realizarse fácilmente en condiciones convencionales de reacción, es decir a una temperatura de -5°C a 120°C, y a presión atmosférica o bajo presión superior. Como catalizador, puede utilizarse sin inconveniente una base orgánica tal como la piridina, quinoleína o trietilamina; una combinación de una base orgánica y un ácido tal



como los ácidos fórmico, acético o benzoico; un peróxido orgánico tal como el peróxido de benzoino; metilmercaptida de mercurio; o acetato cúprico. Tiende a dar resultados favorables, particularmente, el empleo de un catalizador de una combinación de una base y un ácido orgánicos.

Dado su carácter específico, la reacción puede efectuarse de cualquier modo tal que el metilmercaptán se incorpora en la disolución que contiene acroleína, o que la disolución que contiene acroleína es incorporada en un líquido de metilmercaptán; un M-aldehído es reciclado previamente en el sistema de reacción, y a esta circulación de recibo se incorporan, poco a poco todos ellos, la disolución que contiene acroleína, el metilmercaptán y el componente del catalizador. Como la reacción puede llevarse a cabo, no sólo de una forma discontinua, sino también de una forma continua, cualquiera de estas formas puede seleccionarse adecuadamente según lo requiera la ocasión.

La relación de acroleína a metilmercaptán en el sistema de reacción puede ser seleccionada adecuadamente. Ordinariamente se utiliza una relación molar de acroleína a metilmercaptán de 0'8 - 1'2 : 1. Sin embargo, es preferible utilizar acroleína en exceso, porque se hace posible producir M-aldehído de alta pureza desprovisto de metilmercaptán, y, finalmente, metionina de alta pureza.

El M-aldehído crudo formado en la reacción anterior es rectificado bajo presión reducida, según el procedimiento ordinario, para obtener M-aldehído de elevada pureza. Como el M-aldehído crudo no contiene impurezas que causen dificultades particulares en el tratamiento de



rectificación, el M-aldehído rectificado es mejor, tanto en pureza como en rendimiento.

5 Como se ha dicho anteriormente, el procedimiento de la presente invención hace posible obtener, económicamente y con notables ventajas, M-aldehído de alta pureza en elevados rendimientos.

Los ejemplos siguientes ilustran además con detalle la presente invención, pero la invención no se limita en absoluto a los ejemplos.

10 EJEMPLO 1

Se oxidó propileno con aire en presencia de vapor de agua, y la mezcla gaseosa del producto de reacción fué absorbida en agua (20°C) que contenía hidroquinona, para producir una disolución acuosa cruda de acroleína con la composición que se muestra en la Tabla 1.

T A B L A I

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Acroleína	2,21
Acetaldehído	0,29
20 Propionaldehído	0,02
Acetona	0,01
Hidroquinona	0,002
Agua	97,48

25 La disolución acuosa cruda de acroleína fué precalentada a 89°C, se introdujo en una columna de rectificación a una velocidad de 18 kg/h., y fué rectificada bajo presión atmosférica, y en las condiciones de: temperatura de la cabeza o parte superior, 52°C, y líquido de reflujo, 1,8 kg/h.

30 En esta rectificación, el vapor efluente fué

339942



enfriado y condensado en presencia de hidroquinona, con lo que se obtuvo, a una velocidad de 459 g./h., una disolución que contenía acroleína, con la composición que se muestra en la Tabla 2. El rendimiento de rectificación de la acroleína fué del 96%.

TABLA 2

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Acroleína	85,10
Acetaldehído	12,20
Propionaldehído	0,60
Acetona	0,50
Hidroquinona	0,10
Agua	3,50

En un matraz de cuatro bocas, de 500 ml., equipado con un agitador, un termómetro, y un tubo de alimentación, se introdujeron 169 g. de la disolución que contiene acroleína con una composición como la mostrada en la Tabla 2, y el matraz se sumergió en un baño mantenido a una temperatura constante de 5°C.

Una vez que la disolución se enfrió suficientemente, se le añadieron 1'8 g. de un catalizador que constaba de 40% en peso de piridina y 60% en peso de ácido acético. Después se insuflaron en la mezcla 123 g. de metilmercaptán gaseoso con una pureza de 98%, manteniendo mientras tanto la mezcla a $5 \pm 5^\circ\text{C}$. Una vez finalizado el insuflamiento, la mezcla de reacción fué agitada durante 3 horas, dejando mientras tanto que la mezcla permaneciese a una temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$). De este modo se obtuvieron 293 g. de un producto, que constaba de 85'7% en peso de 2-aldehído, 7,02% en peso de acetaldehído



do, 0,55% en peso de propionaldehído, 0,29% en peso de acetona, 2,01% en peso de agua, y el resto de sustancias de alto punto de ebullición. El rendimiento de M-aldehído fué de 96,3%, basado en la acroleína.

5 Se observó que los componentes diferentes a la acroleína de la disolución que contenía acroleína no se habían alterado en absoluto durante la reacción.

10 El producto de reacción fué rectificado bajo una presión reducida de 30 mm Hg, y a una temperatura de la parte superior de la columna de rectificación de 16°C, con lo que se separó el componente de punto de ebullición inferior al M-aldehído, y después fué rectificado a una presión reducida de 10 mm. Hg, y se recogió una fracción de 61°C/10 mm. Hg, con lo que se obtuvieron 243 g. de M-
15 aldehído que tenía una pureza de 99,3%.

EXPERIMENTO COMPARATIVO

20 La disolución que contiene acroleína obtenida en el Ejemplo 1 fué nuevamente rectificada. Esto es, la disolución que contiene acroleína mostrada en la Tabla 2 fué precalentada a 38°C, y fué introducida en una columna de rectificación, a una velocidad de 400 g./h., y rectificada bajo presión atmosférica en presencia de hidrogenona y a una temperatura de la cabeza o parte superior de la columna de 21°C y un líquido de reflujo de 440 g/hr.- con
25 lo que se separaron los componentes que tenían puntos de ebullición inferiores al de la acroleína.

30 Después, la acroleína fué separada de los componentes que tenían puntos de ebullición superiores al de la acroleína por destilación bajo una presión reducida de 100 mm.Hg, a una temperatura de la parte superior de la



columna de rectificación de 200, y a un caudal de líquido de reflujo de 310 g/hr.

En este caso, el vapor de acroleína entrante fué enfriado y condensado en presencia de hidroquinona, con lo que se obtuvo una acroleína de alta pureza, con la composición mostrada en la Tabla 3, a una velocidad de 201 g/hr. El rendimiento de la rectificación fué del 82%. Por consiguiente, el rendimiento de destilación global en la obtención de acroleína de alta pureza a partir de la disolución acuosa cruda de acroleína fué del 78%.

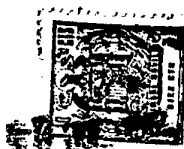
T A B L A 3

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Acroleína	97,60
Acetaldehído	0,92
Propionaldehído	0,78
Acetona	0,22
Hidroquinona	0,10
Agua	0,98

El M-aldehído fué sintetizado de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se utilizó acroleína purificada (144'8 g.) con la composición mostrada en la Tabla 3. En este caso se obtuvieron 269 g. del producto de reacción, en el que el 92'2% en peso era M-aldehído, y el resto eran materiales de punto de ebullición superior e inferior. El rendimiento de M-aldehído, basado en la acroleína, fué de 95'1%.

El producto de reacción fué rectificado bajo una presión reducida de 50 mm. Hg y a una temperatura de la parte superior de la columna de rectificación de 100C, con lo que se separaron los componentes con puntos de ebulli-

339942



ción inferiores al del M-aldehído, y después fué rectifi-
cado bajo una presión reducida de 10 mm. Hg, y se recogió
una fracción que tenía un punto de ebullición de 6120/10
mm. Hg, obteniéndose así 227 g. de M-aldehído con una pu-
reza de 99'0%.

EJEMPLO 2

En un matraz de cuatro bocas, de 500 cc,
provisto en su interior de un agitador y un termómetro, y
con una abertura de carga y un embudo de decantación en
su parte superior, se introdujeron 200 g. de M-aldehído de
99'5% en peso de pureza, y el conjunto completo fué sumer-
gido en un termostato a 102C. Una vez que el matraz se
hubo enfriado por completo, se inyectaron 49 g. de gas de
metilmercaptán de una pureza de 98%, agitando mientras tan-
to el contenido y manteniendo la temperatura del conteni-
do a $102 \pm 52C$. Después se introdujeron ácido acético y
piridina, en la cantidad de 0,3 g. cada uno. Al mismo
tiempo que se agitaba el contenido, se añadieron gota a go-
ta 98 g. de una disolución que contenía acroleína, que com-
prendía 60% en peso de acroleína, 30% en peso de acetalde-
hído, 5% en peso de agua y 5% en peso de acetona. Durante
la adición, la temperatura del contenido se mantuvo siem-
pre a $102 \pm 52C$. Una vez finalizada la adición gota a go-
ta, se continuó la agitación durante 3 horas, para obtener
347'5 g. de un producto. Este producto fué analizado por
el método de cromatografía de gases, encontrando que conte-
nía 87'0% en peso de M-aldehído, 8'47% en peso de acetal-
dehído, 1'40% en peso de acetona, 1'43% en peso de agua y
0'85% en peso de acroleína. El rendimiento de M-aldehído,
basado en el metilmercaptán, fué de 99%. Se observaron

339942



resultados tales como que, durante la reacción, los componentes diferentes a la acroleína que habían sido contenidos por la disolución inicial que contenía acroleína no habían sido sometidos a cambio alguno en absoluto. El producto fué rectificado bajo una presión reducida de 10 mm. Hg, y se recogieron fracciones a 61°C para obtener 300 g. de M-aldehído de 99'5% de pureza, en peso.

EJEMPLC 5

Un depósito de reacción, una bomba, un refrigerante y una columna rellena se dispusieron sucesivamente y se conectaron cíclicamente uno con otro con tubos para construir un dispositivo de reacción de síntesis. En el dispositivo de reacción de síntesis se introdujeron 1'5 l. de M-aldehído (pureza de 99'5% en peso), y fué reciclado a una velocidad de 45 l/h. En el sistema de reciclo, la parte superior de la columna rellena estaba abierta a la atmósfera. La temperatura del sistema se mantuvo a $45 \pm 5^\circ\text{C}$ por medio de un refrigerante. En el depósito de reacción se inyectaron 725 g/h. de metilmercaptán de 99'5% en peso de pureza, en forma gaseosa. Al mismo tiempo, 1.063 g/h. de una disolución que contenía acroleína (82'10% en peso de acroleína); 14'21% en peso de acetaldehído; 6'65% en peso de propionaldehído; 6'21% en peso de acetona y 2'83% en peso de agua) se cargaron a través de una abertura situada en la tubería entre el refrigerante y la columna rellena. A continuación, se introdujeron 9 g/h. de un catalizador que comprendía 50% en peso de ácido acético y 50% en peso de piridina, a través de una abertura situada inmediatamente después de la abertura de carga de la disolución que contenía acroleína, y se llevó

339942



a cabo la reacción. El M-aldehído crudo resultante fué
descargado a través de una abertura colocada en el tubo
situado después de una abertura de carga de catalizador.
En este caso, la cantidad media descargada después de 10
5 horas de operación continua fué de 1.781 g/h. La propor-
ción de M-aldehído en el líquido producto descargado fué
de 86'42%, y su rendimiento, basado en el metilmercaptán,
fué de 98'6%. El producto fué rectificado bajo una pre-
sión reducida de 10 mm.Hg, y se recogieron fracciones a
10 61°C, para obtener M-aldehído de una pureza del 99'4%.

Esta solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Japón el 30 de Abril de 1966, bajo el número
27714/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para producir beta-
20 metilmercaptoproionaldehído, que comprende hacer reaccio-
nar, en presencia de un catalizador, metilmercaptán con
una disolución que contiene acroleína, compuesta sustan-
cialmente de (a) acroleína, (b) agua y (c) al menos un

339942



compuesto de carbonilo seleccionado del grupo que consta de aldehidos alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas, no conteniendo dicha disolución ningún ácido orgánico no saturado.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución que contiene acroleína contiene de 50 a 90% en peso de acroleína.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución que contiene acroleína contiene de 1 a 15% en peso de agua.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución que contiene acroleína contiene de 1 a 45% en peso del compuesto de carbonilo.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución que contiene acroleína es un destilado obtenido rectificando, a una temperatura de la parte superior de la columna de destilación de 55°C, o inferior, una disolución acuosa cruda de acroleína formada absorbiendo en agua un gas resultante de la oxidación catalítica de propileno.

20

25 6.- Un procedimiento para producir beta-metilmercaptopropionaldehído, que comprende hacer reaccionar, en presencia de un catalizador, metilmercaptán con una disolución que contiene acroleína que contiene de 50 a 90% en peso de acroleína y que no contiene ningún ácido orgánico saturado.

30 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la disolución que contiene acroleína comprende (a) acroleína, (b) agua, y (c) al menos un compuesto de carbonilo seleccionado del grupo que consta de

339942



al de los alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la disolución que contiene acroleína contiene de 1 a 15% en peso de agua, y de 1 a 45% en peso de un compuesto de carbonilo.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la disolución que contiene acroleína es un destilado obtenido rectificando, a una temperatura de 55°C en la parte superior de la columna de destilación, o a menos temperatura, una disolución acuosa cruda de acroleína formada absorbiendo en agua un gas resultante de la oxidación catalítica de propileno.

15 10.- Un procedimiento para producir beta-metilmercaptopropionaldehído, que comprende preparar una disolución que contiene acroleína, compuesta esencialmente de (a) acroleína, (b) agua, y (c) al menos un compuesto de carbonilo seleccionado del grupo que consta de aldehídos alifáticos saturados y cetonas alifáticas saturadas, rectificando una disolución acuosa cruda de acroleína que se obtiene sometiendo un gas de reacción de formación de acroleína a un tratamiento de absorción en agua o a un tratamiento de condensación, hacer reaccionar la disolución que contiene acroleína con metilmercaptán en presencia de un catalizador, y después separar dichos (b) 25 agua y (c) compuesto de carbonilo de un producto de reacción resultante, para obtener beta-metilmercaptopropionaldehído.

30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que la disolución que contiene acroleína

339942



comprando de 50 a 90% en peso de morfina, de 1 a 15% en peso de agua y de 1 a 45% en peso de un compuesto de carbonilo.

5 12.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que la disolución que contiene acroleína es un destilado obtenido rectificando, a una temperatura de 55º o menos en la parte superior de la columna de destilación, una disolución acuosa cruda de acroleína formada absorbiendo en agua un gas resultante de la oxidación catalítica de propileno.

10 15.- " UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR BETA-METILMERCAPTOPROPIONALDEHIDO "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas por una sola de sus caras.

14 JUL 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Eizaburu

339942