

P - 36.124  
Pos-11872 Sumitomo

344525

**Memoria descriptiva**

30 OCT. 1967



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~de personalidad~~ japonesa

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR BETA-METILMERCAPTO-  
PROPIONALDEHIDO CRUDO" (Clase Internacional C07c)



Extracto de la descripción.- Un procedimiento para purificar beta-metilmercaptopropionaldehído, que es un producto intermedio para la síntesis de metionina, un aminoácido esencial, en el cual las bases orgánicas contenidas en el beta-metilmercaptopropionaldehído son separadas como fracciones de bajo punto de ebullición efectuando la purificación al mismo tiempo que se añade agua o un alcohol, al líquido en reflujo, o directamente al rectificador.

10 De acuerdo con este procedimiento, puede ser inhibida la polimerización del beta-metilmercaptopropionaldehído durante la purificación.

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para purificar beta-metilmercaptopropionaldehído (citado en lo que sigue como "aldehído-M"), Más particularmente, el invento concierne a un método mejorado para rectificar un aldehído-M crudo que contiene, como impurezas, bases orgánicas que están libres o combinadas con ácidos en que el aldehído-M es purificado con altos rendimientos separando las bases orgánicas, al mismo tiempo que se introduce o carga agua o un alcohol en el líquido en reflujo o directamente en el rectificador.

El aldehído-M es un compuesto importante como intermedio para la síntesis de metionina, que es un aminoácido esencial.

Ordinariamente, se obtiene aldehído-M haciendo reaccionar acroleína con metilmercaptano en presencia, como catalizador, de una base orgánica libre o una combinación de base orgánica y ácido, tal como piridina o piridina y ácido acético. En el caso anterior, el aldehído-M cru-

23.10.67



do resultante resulta o queda incorporado con impurezas  
tales como componentes de catalizador (la base orgánica  
antes mencionada y similares), la acroleína que no ha reac-  
cionado, y metilmercaptano, aldehído, agua e impurezas si-  
5 milares que estaban contenidas en dichos materiales de par-  
tida, y compuestos de alto punto de ebullición tales como  
dímeros de aldehído-M. Estas impurezas tienen una gran in-  
fluencia sobre el rendimiento y la pureza de la metionina  
que se ha de producir, y por lo tanto han de ser elimina-  
10 das previamente del aldehído-M antes de la utilización.

Para la eliminación de dichas impurezas, el alde-  
hído-M crudo es sometido ordinariamente a rectificación.  
Durante la rectificación, sin embargo, una parte del al-  
dehído-M se convierte en compuestos de alto punto de ebulli-  
15 ción, y en algunos casos se pierde hasta 10 a 20% en peso  
del aldehído-M.

Con el fin de superar las anteriores desventajas,  
los presentes inventores efectuaron un examen de dicho fe-  
nómeno, para encontrar que la conversión de aldehído-M en  
20 compuestos de alto punto de ebullición es debida principal-  
mente a la presencia de bases orgánicas en el aldehído-M.  
Esto fue confirmado por los presentes inventores de acuer-  
do con el siguiente experimento:

A saber, cuando se calentó aldehído-M puro a 90°C  
25 durante 2 horas solo el 0,47% en peso del aldehído se con-  
virtió en compuestos de alto punto de ebullición. Sin em-  
bargo, cuando un aldehído-M, que contenía 10% en peso de  
piridina, fue tratado bajo las mismas condiciones que an-  
teriormente, se perdió una cantidad tan grande como 6,4%  
30 en peso del aldehído-M. La presencia de ácido acético e



impurezas similares no dió como resultado una pérdida tan notable como la anterior.

En la rectificación de aldehído-M crudo, es necesario por lo tanto eliminar la base orgánica lo antes posible durante la rectificación. Sin embargo, no se podrían alcanzar resultados suficientes por la simple eliminación de la base orgánica en la etapa inicial de la rectificación. Los presentes inventores encontraron que lo anterior era atribuible al hecho de que la base orgánica, que estaba contenida en los componentes de bajo punto de ebullición, se concentraba según ascendía hacia la parte superior del rectificador, con el resultado de que el aldehído-M, que ascendía por el rectificador, resultaba activado para convertirse en compuestos de alto punto de ebullición en dicha parte superior del rectificador.

Los inventores efectuaron exámenes adicionales para encontrar el hecho de que se pueden superar las dificultades anteriores añadiendo, durante la rectificación de aldehído-M crudo, un cierto medio al líquido de reflujo o al rectificador. Basados en el anterior descubrimiento, los inventores han establecido un procedimiento notablemente ventajoso para la purificación a escala comercial del aldehído-M crudo.

Un objeto del presente invento es el de purificar aldehído-M crudo con altos rendimientos, al mismo tiempo que se evita la pérdida de aldehído-M, debida a polimerización.

Otros objetos resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones.

Con el fin de lograr estos objetos, el presente

23.10.67



invento crea un procedimiento para purificar aldehido-M  
crudo rectificando bajo presión reducida aldehido-M crudo  
que contiene una base orgánica, que está libre o combina-  
da con ácido y es capaz de ser separada como componente de  
5 bajo punto de ebullición del aldehido-M, caracterizado por  
el hecho de que dicha base orgánica es separada con un com-  
ponente de bajo punto de ebullición realizando la rectifi-  
cación al mismo tiempo que se disminuye la concentración  
de dicha base orgánica en el líquido de reflujo hasta por  
10 debajo de aproximadamente 25% en peso, basado en el peso  
del líquido de reflujo, por adición de agua, un alcohol  
que sea separable como componente de bajo punto de ebulli-  
ción del aldehido-M, o una mezcla de los mismos, a dicho  
líquido de reflujo o directamente al rectificador, y el  
15 aldehido-M liberado de dicha base orgánica es retenido en  
la fracción líquida residual.

En el presente procedimiento, la base orgánica es  
eliminada en primer lugar en una etapa lo más temprana po-  
sible durante la rectificación. Por lo tanto, el presente  
20 invento se aplica a un aldehido-M crudo que contiene una  
base orgánica susceptible de ser separada en forma de com-  
ponente de bajo punto de ebullición del aldehido-M. Dicha  
base orgánica puede ser una que se encuentra libre o com-  
binada con ácidos, tal como piperidina, piridina, trieti-  
25 lamina o piridina y ácido acético. Dichos catalizadores de  
bajo punto de ebullición deberán haber sido utilizados en  
la etapa de síntesis de aldehido-M crudo.

De acuerdo con el presente invento, la polimeriza-  
ción de aldehido-M durante la rectificación puede ser sal-  
vada añadiendo agua o un alcohol al líquido de reflujo o  
30



directamente al rectificador. Además, en el caso en que la acroleína de partida sea separada como componente de bajo punto de ebullición, también se puede inhibir la polimerización de la acroleína separada.

5 El alcohol que se ha de utilizar puede ser cualquiera de los que tienen un punto de abullición más bajo que el aldehído-M, tales como, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico, o alcohol isopropílico.

10 Desde luego, la más rentable es la utilización de agua.

Dicho alcohol o dicha agua pueden ser añadidos al líquido de reflujo o directamente al rectificador. En el último caso, el medio puede ser añadido en cualquier lugar o posición del rectificador, preferiblemente en un lugar o posición entre la entrada para aldehído-M crudo y la parte superior del rectificador. Es eficaz alimentar el medio particularmente en una porción en que la concentración de base orgánica en el rectificador es la más alta. Alternativamente, el medio puede ser alimentado en el rectificador en un estado en el que ha sido incorporado previamente el aldehído-M crudo.

El medio puede ser añadido de forma continua o intermitente.

25 La cantidad del medio que se ha de añadir puede ser tal que disminuya la concentración de base orgánica en el líquido de reflujo hasta menos de aproximadamente 25% en peso, preferiblemente hasta menos de aproximadamente 20% en peso. Cuanto más alta resulta la concentración de la base orgánica, tanto más fácil resulta la formación de compuestos de alto punto de ebullición.

24.10.67

344525



La rectificación se efectúa deseablemente bajo presión reducida por debajo de 280 mm de Hg absolutos, preferiblemente 75 MM de Hg absolutos, y es deseable que la temperatura de la columna de destilación del rectificador sea menor de 130°C, preferiblemente menor de 100°C.

De la forma anterior, la base orgánica es destilada en estado libre o en estado combinado con ácido, juntamente con otras impurezas de bajo punto de ebullición tales como acroleína que no ha reaccionado y acetaldehído, y con el vapor de dicho medio añadido.

El aldehído-M liberado de esta manera de dichas impurezas, puede ser tratado adicionalmente en otro rectificador o destilador para eliminar los compuestos de alto punto de ebullición. Desde luego, se puede omitir este tratamiento a causa de que se forma poca cantidad de compuestos de alto punto de ebullición cuando se adopta el presente procedimiento.

Así, de acuerdo con el presente procedimiento, la purificación de aldehído-M se puede efectuar con ventaja comercial casi sin originar ninguna pérdida de aldehído-M.

El ejemplo siguiente ilustra el presente invento, pero el invento no está limitado de ninguna manera al ejemplo.

Ejemplo.- El rectificador empleado tenía una sección de agotamiento de 4 cm de diámetro y 42 cm de longitud de relleno de McMahon y una sección de enriquecimiento que comprendía una porción rellena de McMahon de 4 cm de diámetro y 30 cm de longitud de relleno.

Separadamente, dos clases de aldehído-M crudos



A y B, tal como se muestran en la Tabla 1, fueron sintetizados a partir de acroleína cruda y metil mercaptano, utilizando, como catalizador, ácido acético y piridina.

En el rectificador antes mencionado, cada uno de los aldehidos-M crudos sintetizados de esta manera fue alimentado de forma continua con un caudal de 1,5 litros por hora para eliminar las impurezas de bajo punto de ebullición. Las condiciones de rectificación eran tales que la columna de destilación era mantenida bajo una presión reducida de 26 mm de Hg y la porción superior era mantenida a 20°C. Al líquido de reflujo de la porción superior, se añadió agua o alcohol isopropílico para disminuir la concentración de catalizador en el líquido de reflujo. En este caso, la cantidad de agua añadida o de alcohol isopropílico añadido, la composición del líquido en reflujo, la composición del líquido de colas, y la pérdida de aldehido-M durante la rectificación, eran las mostradas en la Tabla 2.

Tabla 1

Composición de aldehido-M crudo (% en peso)

aldehido-M	Acetaldehido	Acroleína	Agua	Acido acético	Piridina	Impurezas de alto punto de ebullición
87,0	8,5	0,8	1,4	0,6	0,5	1,3
78,3	8,3	0,5	1,6	0,1	0,9	10,3



Table 2

Experimento Num.	Aldehído M crudo	Cantidad de agua o alcohol isopro- pílico añadido (g./hora)	Composición del líquido de reflujo (% en peso)			Composición del líquido de colas (% en peso)			Pérdida de aldehído- do-M durante la rectificación (% en peso)	
			Aldehído M	Acido a- cético	Agua	Alcohol i- sopropílico	Aldehído-M	Impurezas de al- to punto de ebu- llición		
1		0	3,8	31,8	26,3	37,2	-	90,8	9,1	7,9
2	A	Agua	4,4	11,3	9,3	73,7	-	97,4	2,5	1,5
3	"	100	4,5	6,9	5,6	81,3	-	97,4	2,5	1,6
4		Alcohol i- sopropílico	0,7	12,7	10,5	14,9	54,5	97,3	2,7	1,4
5	B	0	4,4	5,4	47,1	42,1	-	80,0	19,9	8,5
6		50	4,6	1,9	16,9	75,3	-	86,8	13,1	1,8

344525

344525

Tabla 2

Experimento Núm.	Aldehido M crudo	Cantidad de agua o alcohol isopro- pílico añadido (g./hora)	Composición del líquido de re: (% en peso)				
			Aldehido M	Acido cético	a-Piridina	Agua	
1		0	3,8	31,8	26,3	37,1	
2	A	Agua	50	4,4	11,3	9,3	73,1
3		"	100	4,5	6,9	5,6	81,1
4		Alcohol i- sopropílico	50	0,7	12,7	10,5	14,9
5		B		0	4,4	5,4	47,1
6	Agua		50	4,6	1,9	16,9	75,1

344525



<u>Líquido de reflujo</u> (% en peso)			<u>Composición del líquido de colas</u> (% en peso)		<u>Pérdida de aldehido-M durante la</u> <u>rectificación</u> (% en peso)
<u>Piridina</u>	<u>Agua</u>	<u>Alcohol isopropílico</u>	<u>Aldehido-M</u>	<u>Impurezas de alto punto de ebullición</u>	
26,3	37,2	-	90,8	9,1	7,9
9,3	73,7	-	97,4	2,5	1,5
5,6	81,3	-	97,4	2,5	1,6
10,5	14,9	54,5	97,3	2,7	1,4
47,1	42,1	-	80,0	19,9	8,5
16,9	75,3	-	86,8	13,1	1,8

344525



Se obtuvieron los mismos resultados que en el experimento número 3 cuando el aldehído-M crudo fue rec-  
tificado de la misma manera que en el experimento número  
3, excepto que se añadió agua en la porción que se encon-  
5 traba 5 cm por debajo de la parte superior de la sección  
de enriquecimiento, en lugar de añadirla al líquido de re-  
flujo.

Esta solicitud que corresponde a, la presentada  
en Japón el 2 de Septiembre de 1.966 bajo el número  
10 58313/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
15 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:

1.- Un procedimiento para purificar beta-metilmer-  
captopropionaldehído crudo rectificando bajo presión redu-  
cida beta-metilmercaptopropionaldehído crudo que contiene,  
20 como impureza que ha de ser eliminada, una base orgánica  
que está en forma libre o combinada con ácido y es capaz  
de ser separada como componente de bajo punto de ebullición  
caracterizado por el hecho de que dicha base orgánica es  
separada como componente de bajo punto de ebullición efec-

24.10.67

- 10 -

344525



tuando la rectificación al mismo tiempo que se disminuye la concentración de dicha base orgánica en el líquido de reflujo hasta por debajo de aproximadamente 25% en peso, basado en el peso del líquido de reflujo, por adición de  
5 agua, de un alcohol que es separable, como componente de bajo punto de ebullición, del beta-metilmercaptopropionaldehído, o de una mezcla de los mismos, a dicho líquido de reflujo o directamente al rectificador, y se obtiene como residuo beta-metilmercaptopropionaldehído liberado de di-  
10 cha base orgánica.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho beta-metilmercaptopropionaldehído crudo es rectificado bajo presión reducida por debajo de 280 mm de Hg absolutos, y a una temperatura de la columna  
15 de destilación del rectificador por debajo de 130°C.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho beta-metilmercaptopropionaldehído liberado de dicha base orgánica es rectificado adicionalmente para separar beta-metilmercaptopropionaldehído en  
20 el destilado, del compuesto de mayor punto de ebullición que dicho aldehído.

4.- Un procedimiento para purificar beta-metilmercaptopropionaldehído crudo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.  
25

344525



Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1967

P.A,

*Alberto de Elzaburo*  
Alberto de Elzaburo  
F. 1967

344525

JJV.  
24.10.67