

407876

23 00



Int. Cl. C07c

P. 52.289.-
PL/El 1227 Vo

407876

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDESTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE 3-METILMERCAPTO-
PROPIONALDEHIDO PURO" (Clase Internacional C07c)

17.10.72

- 1 -

407 876 23 0



5 El invento con cierge a un procedimiento para la recuperaci3n de 3-metilmercaptopropionaldehido puro a partir de productos brutos mediante destilaci3n. El 3-metilmercaptopropionaldehido es sustancia de partida para la preparaci3n del amino3cido metionina, importante como aditivo para piensos.

10 Es sabido preparar 3-metilmercaptopropionaldehido mediante reacci3n de acroleina con metilmercaptano. En esta reacci3n resulta un 3-metilmercaptopropionaldehido bruto eventualmente con hasta 10% de impurezas. Estas consisten en este caso predominantemente en porciones que no han reaccionado de las sustancias de partida, y adem15 s en subproductos o productos de desdoblamiento, por ejemplo agua y acetaldehido. Para la utilizaci3n ulterior del 3-metilmercaptopropionaldehido, el producto bruto debe en general ser purificado previamente. Por ejemplo, para la transformaci3n en metionina se desea al menos un metilmercaptopropionaldehido puro como m1nimo al 99,5%. Es sabido purificar 3-metilmercaptopropionaldehido por 20 medio de una destilaci3n, a saber predominantemente por una destilaci3n de dos etapas, en la cual en la primera etapa tiene lugar la separaci3n de las porciones f3cilmente vol3tiles y en la segunda etapa tiene lugar la destilaci3n de purificaci3n propiamente dicha del metilmercaptopropionaldehido (memoria de patente de los Estados 25

17.10.72

407876



Un-idos 2.626.282). Durante la destilación del producto bruto aparecen en grado considerable polimerizaciones y otras reacciones secundarias. Las sustancias que resultan de este modo dificultan la destilación, especialmente su realización de modo continuo. El rendimiento del aldehído es disminuido de modo considerable, frecuentemente en 10 a 20%.

Es sabido además, en la preparación de 3-metilmercaptopropionaldehído con utilización de bases nitrogenadas, tales como piridina, añadir como catalizador para evitar polimerizaciones y otras reacciones secundarias durante la reacción, un ácido, preferiblemente ácido acético (memoria de patente de los Estados Unidos 2.776.996). Los productos brutos que son preparados de acuerdo con este procedimiento no deben experimentar ninguna polimerización observable durante la purificación por destilación. En realidad, las reacciones secundarias quedan desde luego limitadas algo en ciertas condiciones, pero no son evitadas.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la recuperación de 3-metilmercaptopropionaldehído puro a partir de productos brutos por destilación en presencia de ácidos el cual está caracterizado porque se utiliza una mezcla de un ácido fuerte difícilmente volátil con un ácido débil fácilmente volátil. De este modo se hace posible, de modo sorprendente, reprimir de manera eficaz polimerizaciones y otras realizaciones secundarias y por consiguiente pér-

407876



5 didas de 3-metilmercaptopropionaldehído. Se logra un rendimiento de 3-metilmercaptopropionaldehído puro mayor en alrededor de 10% que en procedimientos conocidos. Las pérdidas de rendimiento que aparecen durante la destilación, incluidas las debidas a polimerización y otras reacciones secundarias, se encuentran por debajo de 2%. Las instalaciones de destilación proporcionan un rendimiento casi doble, dado que la destilación no es dificultada por los subproductos resultantes. El aldehído resulta con un grado de pureza de al menos 99,5%.

10
15 En calidad de ácidos fuertes difícilmente volátiles entran en consideración, por ejemplo, ácido fosfórico, especialmente ácido sulfúrico, y en calidad de ácidos débiles fácilmente volátiles entran en consideración predominantemente ácidos orgánicos, especialmente ácido acético.

20 La cantidad de ácido que se ha de utilizar de modo conveniente se ajusta en cierto grado a la proporción de impurezas alcalinas en el 3-metilmercaptopropionaldehído bruto. Estas impurezas consisten predominantemente en las bases nitrogenadas que sirven como catalizadores en la preparación del aldehído, tales como alcoholaminas o piridinas, que en general se presentan en proporciones de 0,01 a 0,1% en peso. En el caso en que el 25 3-metilmercaptopropionaldehído bruto esté libre de es-

17.10.72

407876

23



tas bases o contengan cantidades mínimas de estas bases, es ventajoso en general añadir una cantidad adecuada de estas bases, predominantemente bases débiles, tales como piridina.

5 Convenientemente los ácidos fuertes son utilizados en una cantidad que es el menos equivalente a la cantidad total de base. La adición de ácidos fuertes y débiles es ajustada y acomodada de tal modo que en la destilación se mantiene en la parte inferior de la columna
10 un valor de pH de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6, y en la parte restante de la columna, incluyendo el condensador o colector, se conserva un valor de pH de 3 a 9, preferiblemente de 5 a 7.

15 Los ácidos pueden ser mezclados con el 3-metilmercaptopropionaldehído bruto antes de la destilación. De este modo el aldehído adquiere en general un valor de pH de 4 a 6, especialmente de 5 a 6. También, los ácidos pueden ser alimentados total o parcialmente de modo separado del aldehído, eventualmente de modo individual
20 o en forma de mezcla, en un lugar o en varios lugares del dispositivo de destilación.

25 Ventajosamente la destilación de acuerdo con el procedimiento del invento se realiza en dos etapas, en que, en cada caso bajo presión reducida, se eliminan en una primera etapa las porciones que hierven a tempera-

17.10.72

407876



tura más reducida, y en una segunda etapa se efectúa la destilación de purificación del 3-metilmercaptopropionaldehído.

5 Un modo de trabajo preferidos para destilación de acuerdo con el procedimiento del invento consiste en utilizar un sistema de aparatos de dos etapas, tal como se representa esquemáticamente en la figura, que especialmente es hecho funcionar de modo continuo. A partir de un recipiente de reserva (1) para 3-metilmercaptopropionaldehído bruto a la columna (2) de la primera etapa y es alimentada en ésta entre la parte de eliminación y la parte de concentración. Con el producto bruto se alimenta la mezcla de ácidos y eventualmente la base. En caso necesario la adición del ácido y de la base puede efectuarse por sí sola o adicionalmente también en otros lugares del sistema de aparatos. La destilación en la primera etapa se efectúa a presión reducida a 20 hasta 100 Torr y a una temperatura de la parte inferior de 80 a 100°C. En la primera etapa se eliminan las impurezas fácilmente volátiles. En la parte inferior de la columna quedan, además de la cantidad del aldehído, porciones difícilmente volátiles, tales como ácido sulfúrico, sales de ácido sulfúrico y eventualmente polímeros. En el condensador o colector (3) se recogen, además de una pequeña cantidad de aldehído,

10

15

20

25

17.10.72

407 876 23



las porciones más fácilmente volátiles. Allí se forma una fase oleosa inferior a base del 3-metilmercapto-propionaldehído, que es devuelta al recipiente de reserva (1) o a la columna (2), y una fase superior a base de ácido acético acuoso, con las impurezas fácilmente volátiles.

Desde la parte inferior de la primera etapa, el aldehído todavía impurificado con las porciones difícilmente volátiles pasa a la columna de la segunda etapa (4), en la cual es separado de éstas mediante destilación. En la segunda etapa se trabaja a 10 hasta 30 Torr y a una temperatura de la parte inferior de 90 a 100°C. El aldehído puro es recogido en el condensador o colector (5).

Para la eliminación de restos del aldehído desde la fracción de colas retirada de la segunda etapa se puede disponer a continuación eventualmente una tercera destilación, por ejemplo en un evaporador de capa delgada.

Durante la destilación se trabaja convenientemente ajustando en la primera etapa de destilación en la parte inferior un valor de pH de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6, y en la parte restante de la columna, incluido el condensador o colector, un valor de pH de 3 a 9, preferiblemente de 5 a 7. En la parte inferior de

407 876

23



la segunda etapa debe existir un valor de pH de 4 a 6, preferiblemente de alrededor de 5.

Ejemplo

5 En una columna del tipo descrito se alimentaron 6000 g por hora de 3-metilmercaptopropionaldehido bruto aproximadamente al 95%, que contenía 2,5 g de piridina y trietilamina. Con el aldehido se introdujeron 2,5 g de ácido sulfúrico al 20% y 3 g de ácido acético al 60%. En la primera etapa se efectuó la destilación a 40 Torr y a 10 una temperatura de la parte inferior de 90 a 100°C, y en la segunda etapa se destiló a 12 Torr y a la misma temperatura de la parte inferior. En la primera etapa se añadieron dosificadamente por la parte superior 3 g por hora de ácido acético al 60%. En el condensador o colector 15 de la primera etapa se recogieron 120 g por hora de fase acuosa y 238 g por hora de fase de aldehido. La fase acuosa fue desechada, y la fase de aldehido fue devuelta a la reserva de aldehido bruto. En el colector o condensador de la segunda etapa se obtuvieron 5.580 g por hora 20 de 3-metilmercaptopropionaldehido con un grado de pureza de 99,8% (datos porcentuales en porcentajes en peso).

25 El aldehido, después de haberse agregado el ácido, tenía un valor de pH de 5,4. En la primera etapa de destilación el valor del pH en la parte inferior era de 5,2 y en la parte restante de la columna era de 6,0. En la

407 876

23 0



segunda etapa la parte inferior de la columna tenía un valor de pH de 5,0. Para la medición de los valores de pH se tomaron muestras en los lugares correspondientes. La medición se efectuó en cada caso en un extracto acuoso de las
5 muestras.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 26 de Noviembre de 1971, bajo el Número P 21 58 616.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
10

- REIVINDICACIONES -

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

15 1ª.- Procedimiento para la recuperación de 3-metilmercaptopropionaldehído puro a partir de productos brutos por medio de destilación en presencia de ácidos, caracterizado porque se utiliza una mezcla de un ácido fuerte difícilmente volátil y de un ácido débil fácilmente volátil.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

17.10.72

- 9 -

407876

23



terizado porque se utiliza una mezcla de ácido sulfúrico con ácido acético.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación se realiza en dos etapas, y en la primera etapa de destilación se mantiene en la parte inferior de la columna un valor de pH de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6, y en la parte restante de dicha columna se mantiene un valor de pH de 3 a 9, preferiblemente de 5 a 7, y en la segunda etapa se mantiene un valor de pH de 4 a 6, preferiblemente de aproximadamente 5.

4º.- Procedimiento para la recuperación de 3-metil-mercaptopropionaldehído puro.


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

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

Madrid, 23 OCT. 1972

P.A.

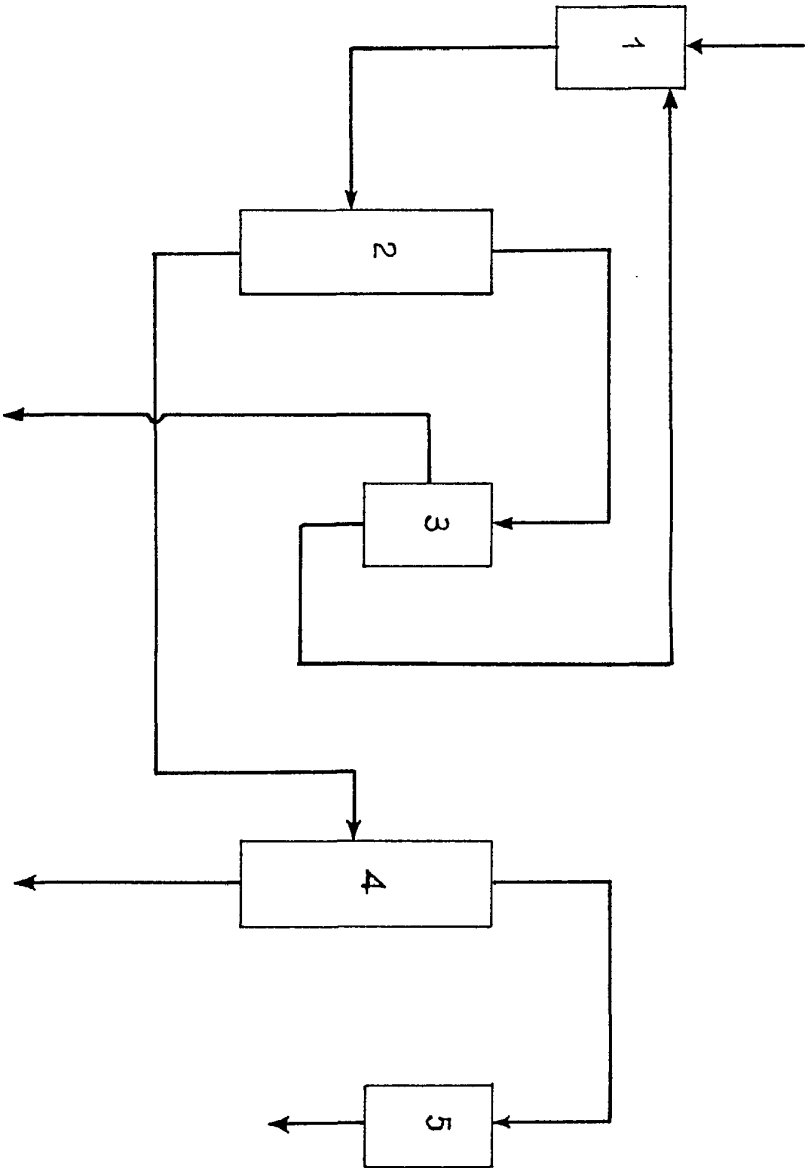
Alberto de Elizaburu
For Podes


1 17.10.72-AVS.

407876

HOJA UNICA

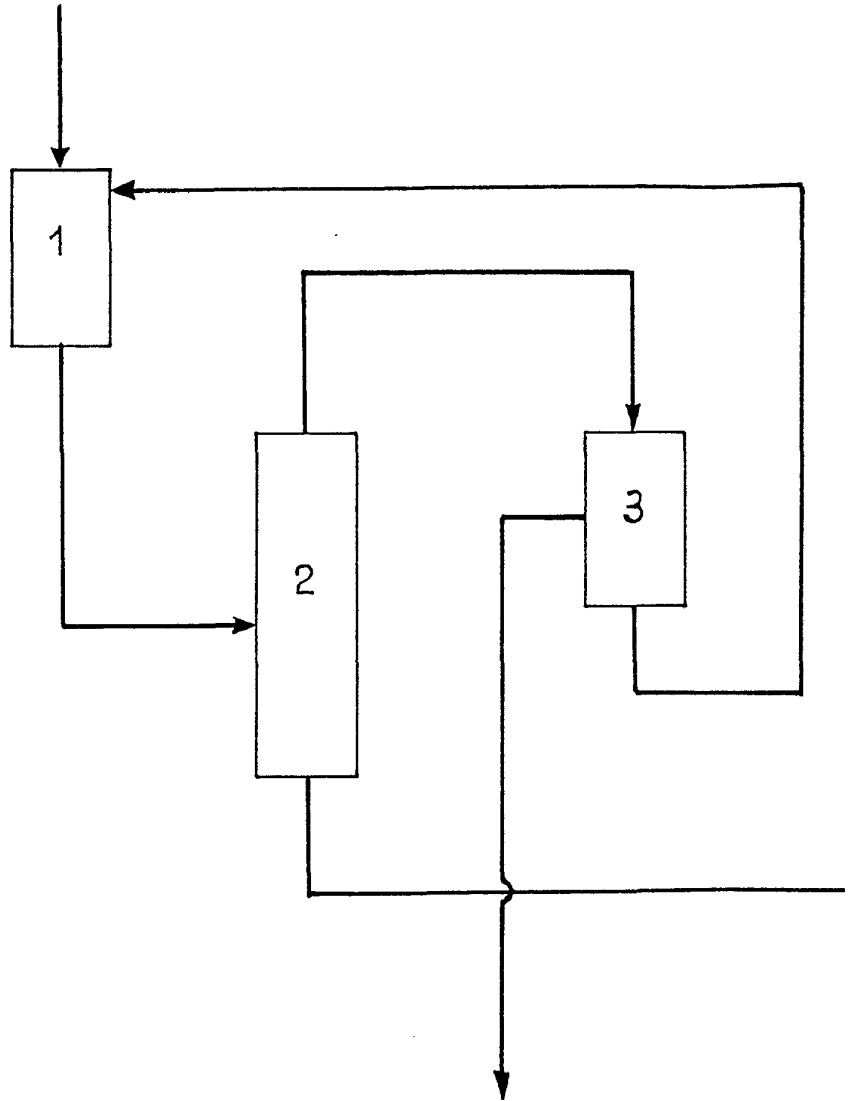
407876 23 OCT 1973



ESCALA VARIABLE

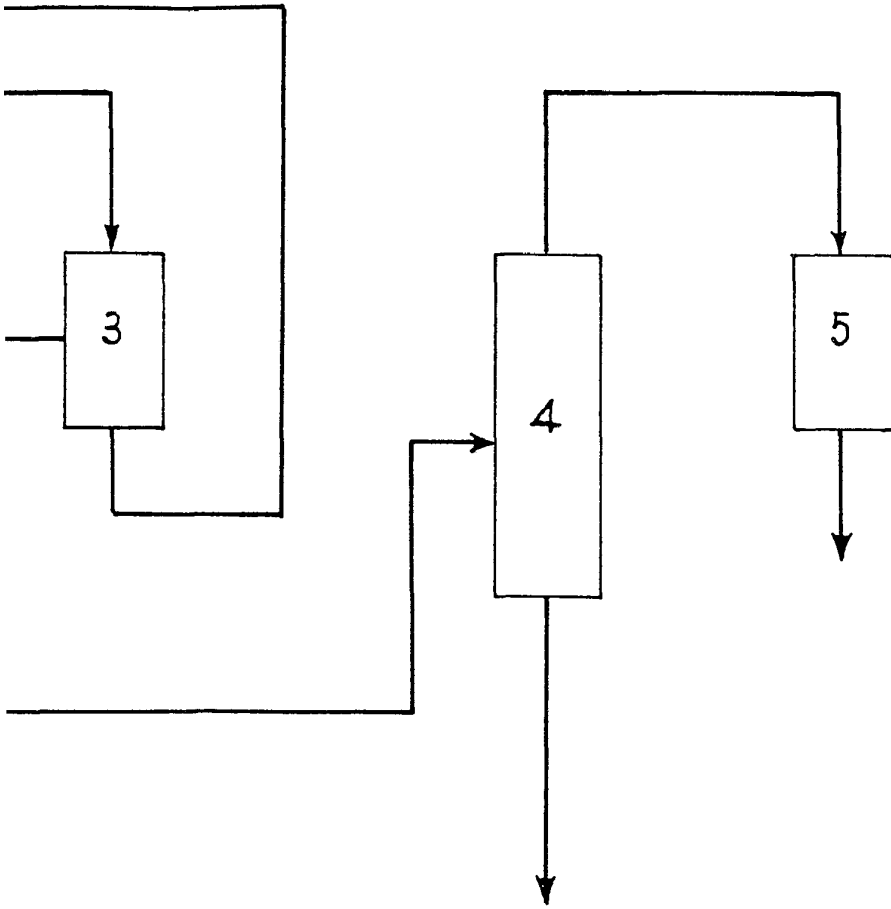
Alberto de Eizaguru
Por Poderes

407876



ESCALA VARIABLE

407 876 23 OCT



Alberto de Elizuru
Por Poder