



PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	10	A1
21			448918		
22			FECHA DE PRESENTACION		
			16 JUN. 1976		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	75.20183		20 de junio de 1975		FRANCIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALDEHIDO BETA-METILTIOPROPIONICO

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75 - PARIS 8ème, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Georges BIOLA, Ing. Yves KOMORN, Ing. Eric LIMONGI, Ing.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME GOMEZ ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en el procedimiento de fabricación de aldehído beta-metilpropiónico (en lo sucesivo denominado AMTP) a partir de metilmercaptán y del efluente gaseoso contentivo de acroleína procedente de la oxidación catalítica de propileno.

Conocida es la forma de preparar el AMTP a partir de metilmercaptán y de una mezcla gaseosa contentiva de acroleína que ha sido obtenida por oxidación catalítica de propileno. Así, la solicitud holandesa 68/09647 describe un procedimiento según el cual se obtiene el AMTP, en estado líquido en una zona de reacción, por absorción de la mezcla gaseosa contentiva de acroleína por el AMTP y reacción de la acroleína disuelta en el AMTP con el metilmercaptán. Según este procedimiento, es generalmente posible poner en contacto en primer término el metilmercaptán con AMTP en la zona reaccional y, a continuación, poner en contacto la mezcla así obtenida con el gas que contiene acroleína. En estas dos variantes, la formación de AMTP se realiza en presencia de una solución acuosa de un valor pH comprendida entre 4 y 7 y se efectúa una recirculación de AMTP en la zona reaccional. Asimismo es necesario efectuar una etapa suplementaria de tratamiento de la fase acuosa del producto líquido obtenido para conseguir un rendimiento total en AMTP de aproximadamente 91 %.

El procedimiento puesto a punto por la solicitante presenta la ventaja con relación al procedimiento descrito en la técnica anterior de no precisar una etapa de extracción. En efecto, la solicitante ha descubierto de forma sorprendente que puede efectuar la preparación de AMTP a partir de la acroleína contenida en un efluente gaseoso procedente de la oxidación catalítica de propileno en medio anhidro. Además, gracias al pro

cedimiento de la invención, es posible obtener rendimientos en AMTP próximos al 100 %.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de AMTP a partir de metilmercaptán y de una mezcla gaseosa que contiene acroleína, obtenida por oxidación catalítica de propileno, comprendiendo dicho procedimiento dos etapas, la primera consistente en una absorción de la mezcla gaseosa que contiene la acroleína por el AMTP; la segunda es la reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C entre la acroleína disuelta en AMTP y el metilmercaptán; formándose el hemitioacetal del AMTP en el curso de la reacción y caracterizado por el hecho de que:

- con anterioridad a la absorción se desembaraza dicha mezcla gaseosa del ácido acrílico y del agua que contiene,
- la proporción de hemitioacetal formado se mantiene en el medio reaccional entre 0 y 1 % en peso.

La oxidación catalítica del propileno para formar la mezcla gaseosa que contiene acroleína puede efectuarse según diversos procedimientos conocidos. Sea cual fuere el procedimiento utilizado, el efluente gaseoso procedente de la oxidación catalítica del propileno comprende generalmente los productos siguientes: oxígeno, nitrógeno, óxido de carbono, gas carbónico, agua, ácido acrílico, acroleína, acetaldehído, y otros.

Según la invención, este efluente es desembarazado del ácido acrílico que contiene, en general en una proporción molar de 0,2 a 2 %, por cualesquiera medios conocidos. Se puede en particular absorber el ácido acrílico en agua, en los disolventes tales como tributilfosfato o la mezcla óxido de fenilo y de difenilo.

Efectuándose esta operación, se elimina el agua hacien

do pasar el efluente por un condensador. La temperatura final de condensación se halla ventajosamente comprendida entre 0 y -5°C. Uno de los intereses principales de estas etapas preliminares es permitir evitar las reacciones de degradación del AMTP producidas en el curso de la reacción entre la acroleína disuelta en el AMTP y el metilmercaptán. La solicitante ha comprobado en particular que la presencia de agua en el medio reaccional conduce a la formación de residuos molestos que perjudican el rendimiento de la reacción.

Tras la condensación, el efluente es enviado a una columna de absorción en la cual circula a contra-corriente el AMTP.

El AMTP utilizado para la absorción puede provenir del AMTP bruto producido en el curso de la reacción posterior y que ha sido reciclado o bien, por ejemplo, en el curso del arranque de la reacción de otra fuente.

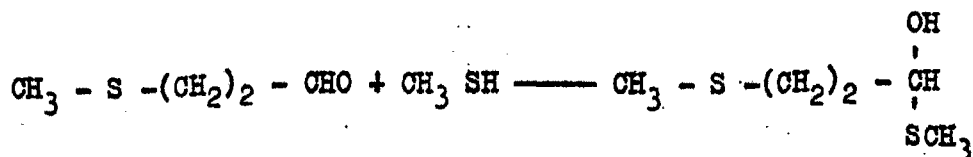
La absorción se conduce a baja temperatura, con preferencia inferior o igual a 40°C; así, la temperatura del AMTP alimentado en cabeza de la columna se halla ventajosamente comprendida entre 0°C y -15°C, y con preferencia próxima a -10°C, lo que conduce a una temperatura de absorción al pie de la columna comprendida entre 0 y +40°C y con preferencia próxima a 25°C.

La concentración de acroleína en el AMTP a la salida de la columna depende de la proporción de AMTP así como de la temperatura; en las condiciones preferenciales varía generalmente entre 5 y 20 % en peso.

La acroleína absorbida por el AMTP se pone a continuación en reacción con el metilmercaptán en presencia de un catalizador. La reacción de síntesis de AMTP tiene lugar en dos tiempos:

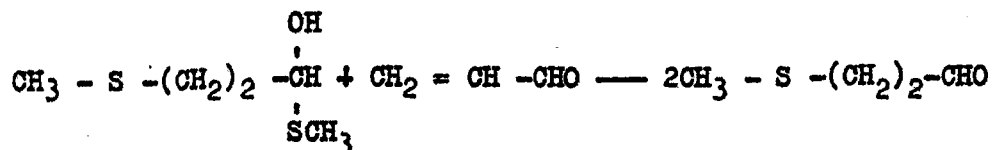
1) Adición del metilmercaptán sobre AMTP dando el hemitioacetal

del AMTP según la ecuación:



5

2) Acción de la acroleína sobre el hemitioacetal según la ecuación:



10

o bien globalmente la reacción puede describirse por la ecuación siguiente:



15

Entre los catalizadores utilizables para la reacción pueden citarse en particular: trietilamina, hexametenotetramina, piridina y las bases orgánicas en general, así como las mezclas ácidas orgánicas-bases orgánicas como la mezcla ácido acético-piridina o ácido acético-trietilamina, puede también emplearse un aminoácido neutro, metilmercaptidos de mercurio, peróxidos orgánicos, acetato cúprico, resinas trocadoras de iones, etc.

20

La temperatura de reacción se escoge ventajosamente entre 10 y 50°C y con preferencia de aproximadamente 30°C. Por encima de los 50°C, la selectividad en AMTP decrece en forma sensible, y por debajo de 10°C la velocidad de reacción es escasa y conduce a bloqueos tecnológicos más molestos.

25

La presión no es un factor crítico para la conducción de la reacción y puede variar en amplios límites; según la for-

30

ma de realización preferida del invento, la reacción se efectúa a presión atmosférica.

El tiempo de reacción puede variar igualmente en amplios límites en las condiciones de realización industrial de la invención, y puede estar ventajosamente comprendida entre 1' 2h y 1 h.

Según una de las características de la invención, la proporción de hemitioacetal del AMTP en el medio reaccional se ajusta de forma que esté comprendida entre 0 % y 1 %, y con preferencia entre 0,1 y 0,2 %.

Si el porcentaje de hemitioacetal es inferior a 0 % se produce una pérdida de acroleína, debido al hecho de que no reacciona completamente. Si la tasa de hemitioacetal es superior a 1 % se producen degradaciones importantes del AMTP en el medio reaccional que perjudican el rendimiento de la reacción.

El mantenimiento de la proporción de hemitioacetal del AMTP en los límites críticos de la invención puede efectuarse ajustando los parámetros de la reacción y, en particular, regulando el caudal del metilmercaptán líquido y de la solución AMTP-Acroleína procedente de la columna de absorción que se pone en contacto en el medio reaccional.

El hecho de mantener un ligero exceso de hemitioacetal en el medio a fin de obtener una buena consumación de los reactivos y menos degradación, corresponde a regular los contenidos de los productos puestos en contacto para mantener un ligero exceso de metilmercaptán en el medio reaccional.

Podría haberse previsto efectuar la reacción con un ligero exceso de acroleína, pero, en este caso, se ha comprobado que la consumición de los reactivos, no es óptima, y que, además, los medios analíticos corrientes no permiten controlar facilmen-

te la reacción. Una de las ventajas suplementarias del mantenimiento de una proporción de hemitioacetal del AMTP comprendida entre 0 y 1 % es la facilidad de control de la evolución de la reacción que ello implica. En efecto, el control de la tasa de hemitioacetal en el medio reaccional puede hacerse por cualesquiera medios y en particular por toma de muestras y dosificación de forma automática de éstas por los métodos clásicos. Según una forma de realización preferida de la invención, el hemitioacetal del AMTP es dosificado por potenciómetro.

Una parte del AMTP obtenido según el procedimiento de la invención es reciclada en la etapa de absorción de la acroleína contenida en el efluente gaseoso y la otra parte es trasvasada, purificada por destilación y almacenada. En las condiciones de puesta en práctica descritas anteriormente, el reciclado corresponde a 2 a 10 veces la producción de AMTP y con preferencia 5 veces. La cantidad de AMTP reciclada, al no ser un factor crítico de la invención, puede variar en amplios límites según las condiciones de funcionamiento industrial.

El procedimiento de la invención se ilustra a continuación según una forma de realización del procedimiento y con referencia a la representación esquemática de la figura adjunta.

Ejemplo

Un efluente gaseoso (1) procedente de la reacción de síntesis de la acroleína y que posee la composición tipo indicada a continuación es enviado a la columna de absorción A donde se desembaraza del ácido acrílico (2) que contiene por absorción al tributilfosfato.

Composición en mol % de (1)

O ₂	3,1
N ₂	41,6

Propileno	0,33
Agua	48,2
Acido acrílico	0,65
Acroleina	5,55
Acetaldehido	0,15
Diversos	0,45

5

A continuación el efluente es desembarazado del agua (4) que contiene por paso a través del condensador B enfriado con agua (temperatura de salida del condensador: 30°C) y del condensador C enfriado con salmuera (temperatura de salida del condensador: 0°C). Se produce igualmente una condensación de una pequeña fracción de acroleina, aproximadamente 10 % de la cantidad inicial contenida en el efluente.

10

15

Los gases no condensados (3) son alimentados a continuación a la columna de absorción D en cuya cabeza se inyecta AMTP (7) u (8). El AMTP inyectado en cabeza a -10°C puede ser AMTP puro o técnico (8) o bien puede provenir del AMTP bruto producido por la reacción posterior (7) y que se ha reciclado. La temperatura de absorción es de aproximadamente 25°C en la parte baja de la columna.

20

Los gases desembarazados de la acroleina son evacuados en cabeza a una sección de post-combustión (6).

25

En el pie de la columna se recupera una solución de aproximadamente 10 % de acroleina disuelta en AMTP (5) que es enviada al reactor E. E está a presión atmosférica y bajo atmósfera de nitrógeno. Se efectúa en este reactor la inyección del metilmercaptán (9) destinado a reaccionar con la acroleina para convertirla en AMTP.

30

Se alimenta igualmente el reactor con el catalizador de ácido acético-trietilamina (0,1 % de la masa reaccional) y

eventualmente con la fracción de la acroleína separada de los condensados producidos en la etapa de deshidratación del efluente (no representados en el esquema).

La temperatura en el reactor se mantiene a 30°C por medio del trocador F colocado en un circuito de recirculación externo que sirve para homogeneizar el medio reaccional.

Manteniéndose la proporción de AMTP en el medio aproximadamente a un 15 % por ajuste de los diferentes caudales de alimentación del reactor, se efectúa por las tomas y análisis del medio reaccional.

La dosificación de Hemitioacetal del AMTP se efectúa por potenciómetro.

La producción de AMTP bruto (10) es transvasada, una parte de esta producción (7) es reciclada en cabeza de la columna de absorción D a -10°C; tras enfriamiento en el trocador G, la cantidad de AMTP reciclada corresponde aproximadamente a 5 veces la producción y la otra parte de la producción (11) es purificada y después almacenada.

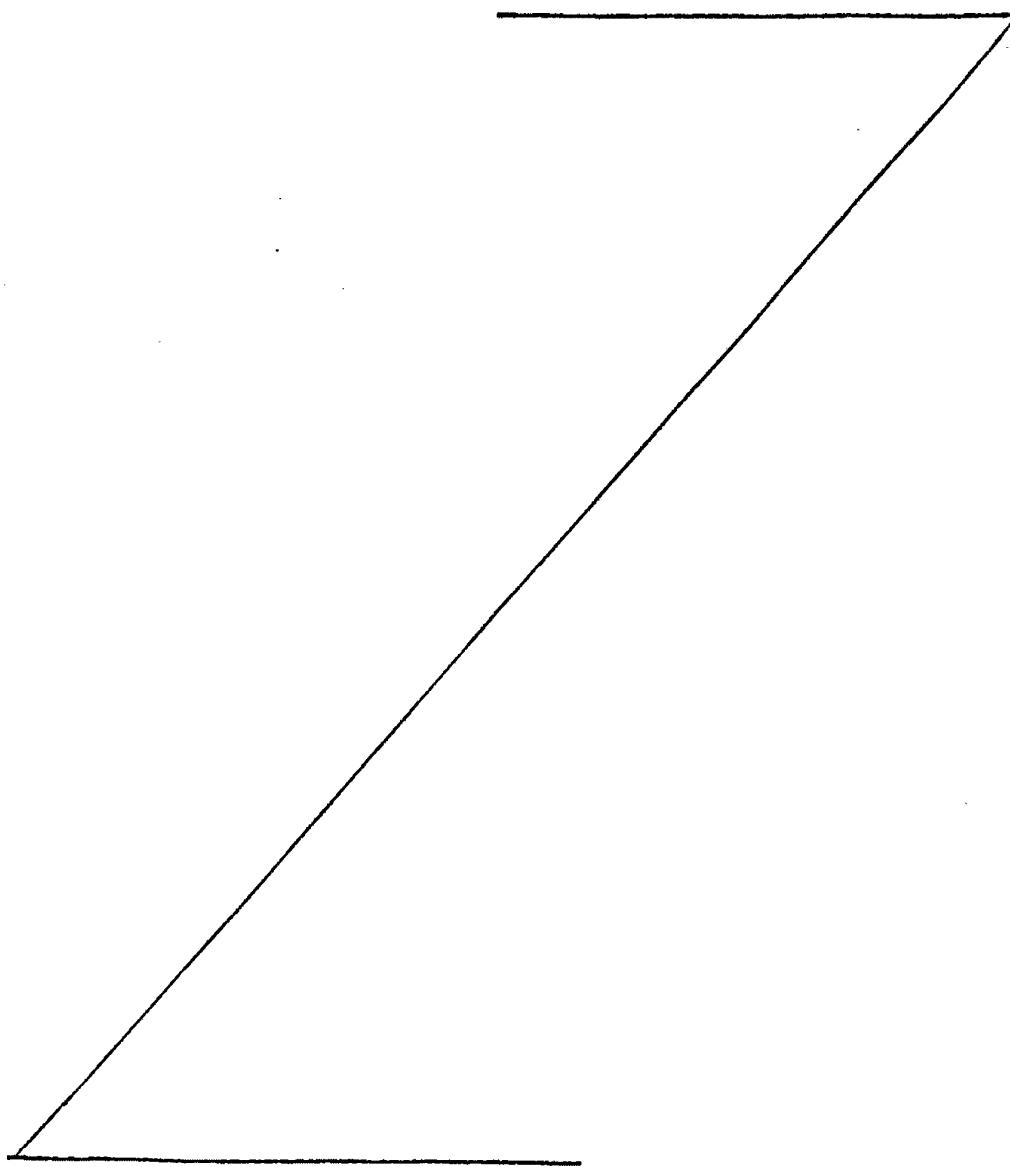
El balance de las materias que se refiere a la forma de realización descrita y al plano es el siguiente (los caudales se indican en kg/h):

Nº de la línea Productos	(3)	(5)	(6)	(7)	(9)	(11)
Incondensables	14.377		14.377			
H ₂ O	0.041	0.270	0.002	0.231		0.039
Acroleína	2.347	2.346	0.001			
Acetaldehído	0.058	0.256	0.021	0.219		0.037
Metilmercaptán					2.015	
Hemitioacetal		0,053		0,053		0,009
AMTP		25.789	0.011	25.800		4.352

El rendimiento en AMTP total obtenido es de 99 % con relación a la acroleína introducida en la columna de absorción D.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.^a.- Procedimiento de fabricación de aldehído beta-metiltiopropiónico a partir de metilmercaptán y de una mezcla gaseosa que contiene acroleína obtenida por oxidación catalítica del propileno, caracterizado porque comprende dos etapas: en la primera etapa la mezcla gaseosa que contiene la acroleína es absorbida por el aldehído beta-metiltiopropiónico, y en la segunda se hacen reaccionar a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C, la acroleína disuelta en el aldehído beta-metiltiopropiónico y el metilmercaptán, formándose el hemitioacetal del aldehído beta-metiltiopropiónico en el curso de la reacción; y porque: (a) con anterioridad a la absorción se desprovee dicha mezcla gaseosa del ácido acrílico y del agua que contiene; y (b) la proporción de hemitioacetal formado se mantiene en el medio reaccional entre 0 y 1 % en peso.

2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de hemitioacetal formado se mantiene en el medio reaccional entre 0,1 y 0,2 % en peso.

3.^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla gaseosa se desprovee del agua que contiene por condensación hasta una temperatura comprendida entre 0 y -5°C.

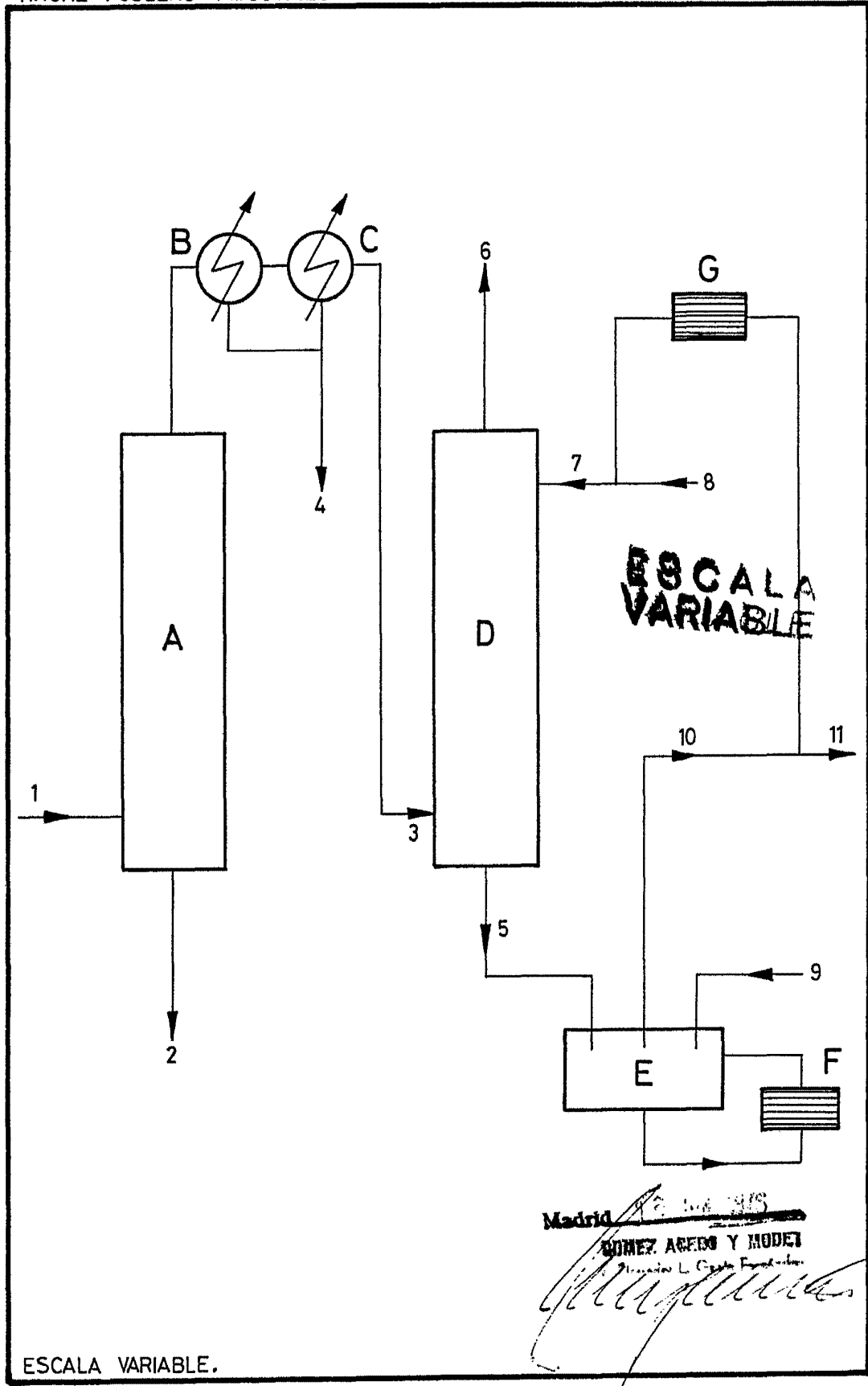
4.^a.- Procedimiento de fabricación de aldehído beta-metiltiopropiónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 JUN. 1976
RHONE-POULEN INDUSTRIES

SOMEZ ACEBO Y MODEJ

Abogados



ESCALA VARIABLE.

Madrid ~~XXXXXXXXXX~~
BONEZ AGEDO Y MODET
Ingenieros de la Clase Especial
[Handwritten Signature]