

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 382**

51 Int. Cl.:  
**C07C 319/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10159111 .3**  
96 Fecha de presentación: **06.04.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2239252**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **PROCESO PARA PRODUCIR 3-METILTIOPROPANAL.**

30 Prioridad:  
**06.04.2009 JP 2009091872**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.12.2011**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:  
**Azemi, Takushi y  
Maruyama, Michiaki**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 371 382 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para producir 3-metiltiopropanal

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir 3-metiltiopropanal haciendo reaccionar acroleína con metilmercaptano. El 3-metiltiopropanal resulta útil, por ejemplo, como material para la metionina.

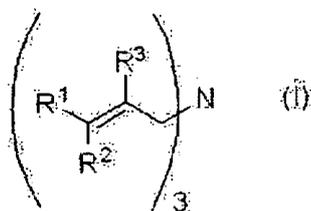
10 Es ampliamente conocido como proceso para la producción de 3-metiltiopropanal la reacción de acroleína con metilmercaptano en presencia de piridinas (documento JP-A-2004-115461, JP-A-11-511119, JP-A-9-501145, etc.).

15 No obstante, el proceso anteriormente mencionado no necesariamente resulta satisfactorio a la vista de la sub-generación de impureza de alto punto de ebullición. De este modo, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir 3-metiltiopropanal con que presenta inhibición favorable en cuanto a la sub-generación de impurezas de alto punto de ebullición.

20 Los presentes inventores han estudiado de manera intensiva y han encontrado un proceso que puede conseguir el objetivo anterior. De este modo, se ha completado la presente invención.

Se pretende que la presente invención proporcione los siguientes:

25 <1> Un proceso para producir 3-metiltiopropanal, que comprende hacer reaccionar acroleína con metilmercaptano en presencia de un compuesto representado por medio de la fórmula (I):



en la que cada R<sup>1</sup> o R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

30 <2> El proceso de acuerdo con el punto anterior <1>, llevándose a cabo la reacción de acroleína con metilmercaptano además en presencia de un ácido orgánico.

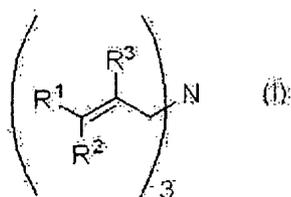
<3> El proceso de acuerdo con el punto anterior <2>, en el que el compuesto representado por medio de la fórmula (I) se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 mol basado en un mol de ácido orgánico.

35 <4> El proceso de acuerdo con una cualquiera de los puntos anteriores <1> a <3>, en el que el compuesto representado por medio de la fórmula (I) se usa en una cantidad de 0,1 a 2,0 mmoles basado en un mol de metilmercaptano.

40 <5> El proceso de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores <1> a <4>, en el que la reacción de acroleína con metilmercaptano se lleva a cabo al tiempo que cada uno de acroleína, metilmercaptano y mezcla del compuesto representado por medio de la fórmula (I) y ácido orgánico es alimentado en el interior del sistema de reacción.

45 De acuerdo con la presente invención, se puede producir 3-metiltiopropanal inhibiendo de forma favorable la sub-generación de impurezas de alto punto de ebullición.

En la presente invención, se usa un compuesto de (en lo sucesivo denominado de manera opcional trialilamina (I)) representado por medio de la fórmula (I):



50 en la que cada R<sup>1</sup> o R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Se puede inhibir de forma favorable la sub-generación de impurezas de alto punto de ebullición usando la trialilamina (I) como catalizador. En la fórmula (I), ejemplos de grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo y un grupo terc-butilo. Ejemplos de una trialilamina (I) incluyen trietilamina, es decir, un compuesto de fórmula (I) en el que todos los R1 a R3 representan un átomo de hidrógeno, tri(2-butenil)amina, tri(3-metil-2-butenil)amina, tri(2-pentenil)amina y tri(2-hexenil)amina. De manera opcional se pueden usar dos o más de ellas. Entre ellas, se prefiere trialilamina.

En la presente invención, se puede inhibir de forma favorable la sub-generación de impurezas de alto punto de ebullición mediante el uso de un ácido orgánico además de la trialilamina (I). Ejemplos de ácido orgánico incluyen, por ejemplo, ácidos carboxílicos; ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido acrílico, ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido furoico, ácido tiofenocarboxílico, poli(ácidos carboxílicos aromáticos) tales como ácido ftálico; monoésteres de sulfato; y ácido sulfónico. Entre ellos, se prefieren los ácidos carboxílicos y se prefiere más ácido acético.

De manera convencional, se usa metilmercaptano en cantidad casi equimolar con acroleína. A la vista de la reducción de olor del 3-metilpropanal resultante, es preferible que la acroleína se encuentre ligeramente en exceso y de este modo es preferible usar de 0,95 a 0,99 moles de metilmercaptano basado en un mol de acroleína.

La cantidad de trialilamina (I) usada se puede escoger de forma apropiada y es preferentemente de 0,1 a 2,0 mmoles basado en un mol de metilmercaptano. En caso de coexistencia de un ácido orgánico, la cantidad es preferentemente de 0,01 a 1,0 mol y más preferentemente de 0,3 a 0,7 mol basado en un mol de ácido orgánico.

El procedimiento de mezcla para acroleína, metilmercaptano y trialilamina (I) no se encuentra limitado de manera específica y sus ejemplos pueden incluir un método en el que se homogeneiza una mezcla de acroleína y trialilamina (I) con metilmercaptano, un método en el que se homogeneiza una mezcla de metilmercaptano y trialilamina (I) con acroleína y un método en el que se alimentan respectivamente cada uno de acroleína, metilmercaptano y trialilamina (I) en el interior del sistema de reacción y se mezclan uno con otro. Entre ellos, se prefiere el método en el que se alimentan respectivamente cada uno de acroleína, metilmercaptano y trialilamina (I) en el interior de un sistema de reacción. En caso de usar un ácido orgánico, es preferible que el ácido orgánico se pre-mezcle con trialilamina (I) y la mezcla se homogeneice con acroleína y metilmercaptano, y es particularmente preferido que se alimente de forma respectiva acroleína, metilmercaptano, una mezcla de trialilamina (I) y el ácido orgánico en el interior de un sistema de reacción.

El sistema de reacción a aplicar puede ser por lotes o continuo, y con vistas a la productividad se aplica preferentemente un sistema continuo. Normalmente, la temperatura de reacción a aplicar es de -10 a 100 °C, y preferentemente de 0 a 80 °C. Normalmente, el tiempo de reacción a aplicar es de 10 minutos hasta 24 horas. La reacción se puede llevar a cabo a presión reducida, con presión ordinaria o bajo presión. Además, se pueden alimentar de manera opcional, en la reacción mencionada anteriormente, otros componentes tales como un disolvente inactivo frente a la reacción.

Se puede aplicar de manera apropiada cualesquiera métodos a la operación de pos-procesado para la mezcla de reacción resultante que contiene 3-metilpropanal. Sus ejemplos incluyen un método en el que la mezcla de reacción se destila y de este modo se separa 3-metilpropanal de la mezcla y se purifica.

## Ejemplos

A continuación se describen los ejemplos de la presente invención, pero no se encuentra limitada a los mismos.

### Ejemplo 1

Se introdujeron en un reactor equipado con un puerto de suministro de acroleína, un puerto de suministro de metilmercaptano y un puerto de suministro de una mezcla de trialilamina y ácido acético, 122 g (2,00 moles) de acroleína (con pureza de 92 % en peso), 93,4 g (1,94 moles) de metilmercaptano y 0,231 g (0,94 mmoles de trialilamina y 1,70 mmoles de ácido acético) de una mezcla de trialilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:1,8, y se llevó a cabo una reacción por lotes a una temperatura de reacción de 0 a 30 °C durante un tiempo de reacción de 30 minutos. Se destiló la reacción resultante a 20 torr de 70 a 120 °C para destilar 3-metilpropanal y se pesó el concentrado residual (es decir, un oligómero de alto peso molecular). La cantidad de concentrado residual obtenida fue de 0,3 % en peso con respecto al líquido de reacción.

### Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 1 exceptuando que se usó 0,0594 g (0,24 mmol de trialilamina y 0,44 mmol de ácido acético) de una mezcla de trialilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:1,8. La cantidad del concentrado residual (es decir, un oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de

0,3 % en peso.

### Ejemplo 3

- 5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 1 exceptuando que la reacción se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 40 a 70 °C . La cantidad del concentrado residual (es decir, un oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 1,7 % en peso.

### Ejemplo 4

- 10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 3 exceptuando que se usó 0,119 g (0,48 mmol de trietilamina y 0,88 mmol de ácido acético) de una mezcla de trietilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:1,8. La cantidad del concentrado residual (es decir, un oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 1,4 % en peso.

- 15 **Ejemplo 5**
- 20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 3 exceptuando que se usó 1,02 g (1,38 mmol de trietilamina y 13,8 mmol de ácido acético) de una mezcla de trietilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:10. La cantidad del concentrado residual (es decir, un oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 1,5 % en peso.

### Ejemplo 6

- 25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 3 exceptuando que se usó 0,314 g (1,38 mmol de trietilamina y 2,07 mmol de ácido acético) de una mezcla de trietilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:1,5. La cantidad del concentrado residual (es decir, un oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 1,9 % en peso.

### Ejemplo Comparativo 1

- 30 Se introdujeron en un reactor equipado con un puerto de suministro de acroleína, un puerto de suministro de metilmercaptano y un puerto de suministro de una mezcla de piridina y ácido acético, 122 g (2,00 moles) de acroleína (con una pureza de 92 % en peso), 93,4 g (1,94 moles) de metilmercaptano y 0,938 g (1,38 mmoles de piridina y 13,8 mmoles de ácido acético) de una mezcla de piridina y ácido acético con una proporción molar de 1:10, y se llevó a cabo la reacción por lotes a 0 °C como prueba pero no tuvo lugar reacción alguna.

### Ejemplo Comparativo 2

- 40 Se introdujeron en un reactor equipado con un puerto de suministro de acroleína, un puerto de suministro de metilmercaptano y un puerto de suministro de una mezcla de piridina y ácido acético, 122 g (2,00 moles) de acroleína (con una pureza de 92 % en peso), 93,4 g (1,94 moles) de metilmercaptano y 0,938 g (1,38 mmoles de piridina y 13,8 mmoles de ácido acético) de una mezcla de piridina y ácido acético con una proporción molar de 1:10, y se llevó a cabo la reacción por lotes a una temperatura de reacción de 40 a 70 °C durante un tiempo de reacción de 30 minutos. Se destiló el líquido resultante a 20 torr de 70 a 120 oC para destilar 3-metilpropanal y se pesó el concentrado resultante (es decir, el oligómero de alto punto de ebullición). La cantidad de concentrado residual obtenida fue de 2,6 % en peso con respecto al líquido de reacción.

### Ejemplo Comparativo 3

- 50 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 2 exceptuando que se usaron 0,911 g (1,06 mmoles de piridina y 13,8 mmoles de ácido acético) de una mezcla de piridina y ácido acético con una proporción molar de 1:13,0. La cantidad de concentrado residual (es decir, oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 5,2 % en peso.

### Ejemplo Comparativo 4

- 60 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 2 exceptuando que se usaron 0,233 g (1,38 mmoles de piridina y 2,07 mmoles de ácido acético) de una mezcla de piridina y ácido acético con una proporción molar de 1:1,5. La cantidad de concentrado residual (es decir, oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 8,3 % en peso.

### Ejemplo Comparativo 5

- 65 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 2 exceptuando que se usaron 1,08 g (1,38 mmoles de piridina y 13,8 mmoles de ácido acético) de una mezcla de trietilamina y ácido acético con una

proporción molar de 1:10. La cantidad de concentrado residual (es decir, oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 3,5 % en peso.

**Ejemplo Comparativo 6**

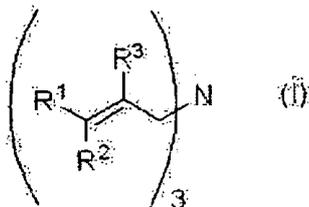
5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 2 exceptuando que se usaron 0,455 g (1,38 mmoles de tributilamina y 3,31 mmoles de ácido acético) de una mezcla de tributilamina y ácido acético con una proporción molar de 1:2,4. La cantidad de concentrado residual (es decir, oligómero de alto punto de ebullición) en el líquido de reacción fue de 5,6 % en peso.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir 3-metiltiopropanal, que comprende hacer reaccionar acroleína con metilmercaptano en presencia de un compuesto representado por medio de la fórmula (I):

5



en la que cada R<sup>1</sup> o R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción de acroleína con metilmercaptano además se lleva a cabo en presencia de un ácido orgánico.

10

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto representado por medio de la fórmula (I) se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 mol basado en un mol de ácido orgánico.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto representado por medio de la fórmula (I) se usa en una cantidad de 0,1 a 2,0 mmoles basado en un mol de metilmercaptano.

15

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción de acroleína con metilmercaptano se lleva a cabo al tiempo que cada uno de acroleína, metilmercaptano y una mezcla del compuesto representado por medio de la fórmula (I) y ácido orgánico es alimentado en el interior del sistema de reacción.

20