

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 447**

51 Int. Cl.:

C07C 319/18 (2006.01)

C07C 319/20 (2006.01)

C07C 323/22 (2006.01)

C07C 323/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2005 E 05775924 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1778631**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de 3-(metiltio)propanal y 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo**

30 Prioridad:

05.08.2004 DE 102004038053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.02.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DÜBNER, FRANK y
WECKBECKER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 560 447 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

Procedimiento para la obtención de 3-(metiltio)propanal y 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo

El objeto de la invención se refiere a un procedimiento catalítico para la obtención de 3-(metiltio)propanal y 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo. La invención describe en especial un proceso para la síntesis de MMP y MMP-cianhidrina bajo empleo de nuevos catalizadores de adición.

Estado de la técnica

3-(metiltio)propanal (MMP) y 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo (MMP-cianhidrina) son productos intermedios para la síntesis de D,L-metionina y el hidroxi-análogo de metionina ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutírico (MHA). Metionina es un aminoácido esencial, que se emplea, entre otras cosas, como complemento en piensos. MHA es un sustituto de metionina líquido, con menor disponibilidad biológica.

MMP se obtiene mediante adición catalizada de metilmercaptano (Mc) a acroleína (Ac). Por regla general se hace reaccionar acroleína líquida con metilmercaptano en un reactor, en el que se presentan MMP ya líquido y el catalizador disuelto (DT 2320544). Del mismo modo es conocido el empleo de acroleína gaseosa con metilmercaptano (FR 7520183, FR 7917827, WO 97/00858). La reacción entre metilmercaptano y acroleína se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua (US 4 225 516, US 5 352 837). Como catalizadores convencionales sirven bases orgánicas, por ejemplo aminas terciarias, como hexametilentetraamina, trietilaminas, por ejemplo trietil- o trietanolamina, bencilaminas, piridinas, por ejemplo 2-fluorpiridina y 4-dimetilaminopiridina, picolina, pirazina, imidazol y nicotinamida, pero también acetato de cobre (II), metilmercapturo de mercurio y peróxidos orgánicos.

El documento US 5 707 675 da a conocer procedimientos catalíticos para la obtención de 3-(metiltio)propanal mediante adición de metilmercaptano en acroleína (reivindicación 1) y 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo mediante adición de ácido cianhídrico a 3-(metiltio)propanal (ejemplo 3).

También se mencionó el empleo de intercambiadores de iones (FR 7520183). Habitualmente se combina el verdadero catalizador de adición con un catalizador auxiliar, un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético, ácido cítrico o ácido fórmico, o un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico, para inhibir por una parte la polimerización de acroleína, es decir, la formación de productos secundarios indeseables, y por otra parte para aumentar el rendimiento general mediante coordinación de la base añadida. El catalizador no se recupera, y se pierde durante la elaboración.

Concentraciones de catalizador típicas se sitúan en un 0,001 a un 0,005 % en moles, referido a metilmercaptano. La cantidad necesaria de ácido, típicamente ácido acético, se sitúa entre un 0,5 y un 50 % en moles. Para la simplificación de los procedimientos de obtención de MMP se pueden mezclar previamente catalizador y ácido en una premezcla, y añadir con dosificación como disolvente. La concentración de premezcla de catalizador en el medio de reacción MMP líquido asciende habitualmente a un 0,2 hasta un 0,75 % en peso. Una vez concluida la reacción se separa el MMP de los productos auxiliares y secundarios mediante destilación. Durante la purificación por destilación del producto de adición obtenido de este modo, la premezcla de catalizador se pierde y se debe eliminar, según punto de ebullición, a través de la cola de destilación o el gas de escape. En principio, partes de catalizador o de ácido añadido pueden salir a través de la cabeza durante la destilación, e impurificar el MMP puro deseado.

A partir de MMP se puede obtener MMP-cianhidrina 2-hidroxi-4-(metiltio)butanonitrilo mediante reacción con cianuro de hidrógeno (ácido cianhídrico) bajo empleo de catalizadores apropiados. Los catalizadores apropiados son las bases citadas anteriormente, que catalizan también la adición de metilmercaptano a acroleína, por ejemplo piridina o trietilamina. Mediante hidrólisis de MMP-cianhidrina, por ejemplo con ácidos minerales, se obtiene MHA. Metionina se produce mediante reacción de MMP-cianhidrina con hidrogenocarbonato amónico bajo formación de hidantoína, que se puede saponificar con una base, por ejemplo carbonato potásico o hidróxido sódico. La liberación de metionina se efectúa con dióxido de carbono o ácido sulfúrico.

Tarea de la invención

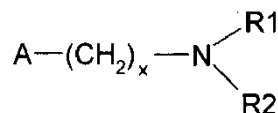
Era tarea de esta invención poner a disposición un procedimiento catalítico que posibilitara tanto la adición de metilmercaptano a acroleína, como también la reacción subsiguiente del producto de reacción para dar MMP-cianhidrina, sin consumir en este caso el catalizador o un ácido adicional.

Descripción de la invención

La invención es un procedimiento para la obtención de 3-(metiltio)propanal, en el que un sistema catalizador posibilita la adición de metilmercaptano a acroleína. Además se describe un procedimiento no correspondiente a la invención, en el que este nuevo sistema catalizador cataliza la reacción entre MMP y ácido cianhídrico para la síntesis de MMP-cianhidrina.

- 5 La invención es en especial un procedimiento para la obtención continua de MMP bajo empleo de catalizadores heterogéneos, que son insolubles en el medio de reacción, y por lo tanto no se consumen. La adición de catalizadores auxiliares, como ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético, no es necesaria.

Los nuevos catalizadores tienen la fórmula general (I)



10 (Fórmula I)

siendo R₁ y R₂ hidrógeno, alquilo con longitudes de cadena entre C₁ y C₁₂, arilo o heteroarilo. R₁ puede ser diferente a R₂. X es un número entre 0 y 6. A es una resina natural o sintética, por ejemplo poliestireno. En especial se seleccionan las bases unidas a polímero a partir de la serie de dialquilaminoalquilpoliestirenos homólogos y resinas macro-reticulares de dialquilamino, especialmente a partir de dimetilaminoetilpoliestireno, dietilaminoetilpoliestireno, dimetilaminometilpoliestireno, resina macro-reticular de dietilaminometilo, y sobre todo dietilaminometilpoliestireno. Las citadas bases encuentran aplicación parcialmente ya en otros sectores de química de fase sólida (WO 03/009936, US 4 440 676), y algunas son adquiribles comercialmente. Además es posible la síntesis de derivados especiales simplemente a partir de resinas descritas, por ejemplo resina de Merrifield.

- 20 Ya que los catalizadores no son solubles en el producto de reacción ni en alguno de los reactivos implicados, es empleable una cantidad de catalizador arbitraria para la reacción, que conduzca a conversiones y selectividades suficientes. Para facilitar el control de reacción, es decir, dosificación de reactivos, transporte de eductos a los centros activos de catalizador y descarga del calor de reacción, debía estar presente un medio de reacción en el que el catalizador fuera convenientemente absorbente. Una resina es convenientemente absorbente en un disolvente si puede absorber una a cinco veces la masa propia de disolvente. En este caso, la resina aumenta su volumen bajo absorción del disolvente. Preferentemente, MMP, o bien MMP-cianhidrina no correspondiente a la invención, puede servir en sí mismo como matriz para la reacción. Pero también son empleables todos los disolventes de uso común, en los que los reactivos, pero no el catalizador, son al menos parcialmente solubles, por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados o éteres. Disolventes reactivos, como agua, alcoholes y cetonas, que pueden formar productos indeseables con los eductos o los productos, son menos apropiados y empleables sólo bajo ciertas circunstancias. Respecto a los centros activos, en ensayos discontinuos para la síntesis de MMP se ofrece una proporción molar de catalizador respecto a acroleína de 0,001 a 0,02, preferentemente de 0,001 a 0,01, de modo especialmente preferente de 0,001 a 0,005. En reacciones continuas, en las que el reactivo y el medio de reacción circulan continuamente en el catalizador, la proporción de masa de acroleína respecto a masa de catalizador por hora (valor LHSV, m/m*h) se sitúa entre 0,1 y 100, preferentemente entre 1 y 50, de modo especialmente preferente entre 5 y 50.

- La proporción entre el medio de reacción y acroleína en ensayos discontinuos se selecciona entre 0,1 y 2. En el procedimiento continuo, la proporción de corriente másica de medio de reacción respecto a acroleína se debía situar entre 0,5 y 20. Para la consecución de una buena reacción de reactivos y para la consecución de una degradación reducida, las cantidades de eductos empleados se regula de modo que se mantiene un ligero exceso de metilmercaptano en la mezcla de reacción. El exceso se situará en base molar entre un 0,01 y un 1 %, preferentemente entre un 0,05 y un 0,2 %. Un exceso de acroleína conduce a formación acrecentada de residuos de punto de ebullición elevado, y por lo tanto no es deseable.

- En el caso de puesta en práctica de la reacción, la presión no es un factor crítico. Esta puede oscilar dentro de amplios límites. No obstante, ya que una presión demasiado elevada, debido a compresión del lecho de catalizador, puede reducir su actividad, se debían evitar presiones por encima de 10 bar. La presión se debe llevar a cabo preferentemente a presión atmosférica.

- Según presión y medio de reacción, la temperatura de reacción se puede seleccionar entre -20 y 100°C. A presión atmosférica y con MMP como matriz se ofrecen temperaturas entre 0 y 60°C, en especial temperaturas entre 30 y 50°C. Por encima de estas temperaturas se reduce la selectividad respecto a la formación de MMP, aunque por debajo de 0°C la velocidad de reacción es demasiado reducida para traer ventajas económicas.

En la producción discontinua de MMP, en el reactor se dispone un contenido inicial de MMP, o bien medio de reacción. El catalizador se suspende en este medio de reacción. Es necesario dejar hinchar el catalizador en el medio de reacción antes del comienzo de la reacción, es decir, en el caso de primera carga, para posibilitar la mejor accesibilidad posible de los centros activos. A continuación se introducen los materiales iniciales metilmercaptano y acroleína simultáneamente. El calor de reacción se descarga mediante elementos de inserción o deflectores apropiados.

Es ventajoso disponer en primer lugar aproximadamente un 10 % de metilmercaptano, y proseguir sólo entonces con la introducción de acroleína y de metilmercaptano restante. Metilmercaptano se disuelve con tono térmico bajo formación de un hemitioacetal en MMP. De este modo se garantiza un exceso continuo de metilmercaptano durante la reacción. Un exceso de metilmercaptano conduce a selectividades más elevadas, y con ello a la minimización de productos secundarios de punto de ebullición elevado. En el caso de suficiente alimentación de MMP, es posible disponer todo el metilmercaptano, y añadir acroleína sólo después.

Una vez concluida la reacción se separa el producto del catalizador por filtración, y en caso dado se puede purificar adicionalmente. Si el producto de reacción MMP no es soluble en el medio de reacción, este se puede separar del medio de reacción mediante separación de fases. El catalizador y el medio de reacción se pueden emplear en reacciones sucesivas directamente y sin absorción adicional. En el caso de empleo de MMP como medio de reacción es ventajoso excluir sólo una parte de MMP formado, y retener un contenido de operación correspondiente con el catalizador para cargas sucesivas.

Si se debe hacer reaccionar adicionalmente MMP crudo para dar MMP-cianhidrina, como se describe en este caso, esto se consigue simplemente mediante adición con dosificación de cantidades equimolares de ácido cianhídrico en el medio de reacción con catalizador según la invención. En la producción discontinua debe estar excluida a tal efecto la reacción completa de acroleína con metilmercaptano. No es necesaria una purificación de MMP crudo.

En la producción continua se puede efectuar la dosificación de ácido cianhídrico en un punto del lecho de catalizador en el que la conversión a MMP es completa. También es posible un bucle de reacción post-conectado con lecho de catalizador separado. Para evitar productos secundarios innecesarios, la reacción se debía llevar a cabo con un exceso de ácido cianhídrico. El exceso molar de ácido cianhídrico, referido a MMP, se debía situar entre un 0,01 y un 10 %, preferentemente entre un 0,05 y un 1 %. La temperatura de reacción se debía situar entre 0 y 100°C, preferentemente entre 20 y 70°C. Se puede emplear ácido cianhídrico tanto licuado, como también gaseoso.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa una estructura esquemática de una producción continua de MMP con el catalizador de fase sólida heterogéneo según la invención, en un reactor de lecho fijo.

La figura 2 representa una estructura esquemática de una producción continua de MMP con el catalizador de lecho fijo según la invención, en un reactor de lecho fijo, ampliada para la reacción, no correspondiente a la invención, de MMP para dar MMP-cianhidrina, con una dosificación de ácido cianhídrico, o bien, en caso dado, en un bucle de reacción de cianhidrina separado.

En la figura 1, el aparato central es un reactor de lecho fijo con carga de catalizador y bomba de circulación. En el circuito que contiene también un cambiador de calor están presentes unidades de dosificación para la introducción de metilmercaptano y acroleína, y un esclusado para la extracción de mezcla de reacción de MMP producida. Si el medio de reacción es diferente a MMP, debido al esclusado continuo se debe dosificar adicionalmente una cantidad correspondiente de disolvente extraído en el bucle de reacción. La dosificación de metilmercaptano se encuentra preferentemente antes de la adición de acroleína. Esto garantiza un exceso temporal de metilmercaptano al comienzo de la reacción. Sin embargo, puede ser ventajoso añadir un exceso reducido de metilmercaptano contra la estequiometría necesaria en el agente. El exceso se puede situar entre un 0,01 y un 1 %. Cantidades más elevadas no conducen a una mejora del rendimiento de acroleína.

El tiempo de residencia de reactivos en el catalizador se determina a través del volumen de catalizador y del flujo. La proporción de masa de acroleína respecto a masa de catalizador (valor LHSV, m/m³h) se sitúa preferentemente entre 0,1 y 100, preferentemente entre 1 y 50, de modo especialmente preferente entre 5 y 50. La proporción másica de medio de reacción respecto a acroleína se debía situar entre 1 y 20. La descarga de calor en el catalizador se regula de modo que se alcance una temperatura entre 30 y 50°C. La reacción se lleva a cabo sin presión. Son posibles presiones más elevadas, pero éstas no influyen en la conversión.

Si el MMP generado se debe hacer reaccionar adicionalmente para dar MMP-cianhidrina, la estructura se amplía en una dosificación de ácido cianhídrico, o bien, en caso dado, en un bucle de reacción de cianhidrina

separado (no según la invención), como se representa en la figura 2.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de no consumir catalizador o sustancia auxiliar de catalizador. Esto es eficiente respecto a costes y sostenible. Además, el producto de reacción MMP, o bien MMP-cianhidrina, no está impurificado por catalizadores o sustancias auxiliares de catalizador. Esto facilita por una parte la elaboración de productos, y minimiza por otra parte reacciones secundarias indeseables en etapas sucesivas, que se ocasionan a través de restos de catalizadores.

La presente invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos de ejecución. Estos sirven sólo para la ilustración de la invención, y no se deben ver como limitación en tipo y extensión en ningún caso.

Ejemplo 1

1.1 Síntesis de resina de dimetilaminometilpoliestireno

En un autoclave de laboratorio comercial se añaden 5 g (4,5 mmol) de resina de Merrifield [CAS 55844-94-5] (0,9 mmol de Cl/g), 6,9 g (50 mmol) de trietilamina y 200 ml de disolución de dimetilamina (400 mmol, 2 M en tetrahydrofurano, THF). La mezcla se calienta a 85°C durante cinco horas. Tras enfriamiento y descompresión se succionó a través de una frita de vidrio, y la torta de filtración se lavó con agua en medio exento de cloruro, y a continuación se lavó adicionalmente con 200 ml de THF. La resina desecada a 60°C se puede emplear directamente en ensayos sucesivos tras hinchamiento. Se obtiene 4,8 g de producto que está constituido en más de un 90 % por la resina funcionalizada con dimetilbencilamina según NMR. Además del cloruro de bencilo que no ha reaccionado, alcohol bencílico es una funcionalidad secundaria.

1.2 Síntesis discontinua de 3-(metiltio)propanal

En un matraz de reacción con embudo de goteo e introducción de gas se dispersan 0,5 g de resina de dimetilaminometilpoliestireno (actividad aproximadamente 18 mmol/l de NMP) en 25 ml de MMP puro destilado como alimentación. Se deja hinchar la resina 1 h. A 0°C se conduce a continuación, en el intervalo de 10 min, 10 g (208 mmol) de metilmercaptano, que se disuelve inmediatamente bajo formación de un semimercaptal de MMP. Una vez concluida la introducción se añadieron gota a gota 11,5 g (205 mmol) de acroleína, y se agitó adicionalmente a 0°C. Después de dos horas se separa el catalizador por filtración y se analiza el MMP. Se obtiene una conversión de acroleína de un 98 % y un rendimiento de un 95 %. El residuo en la cola asciende a un 0,19 % en el caso de destilación de MMP crudo.

El catalizador separado por filtración se puede emplear directamente en ensayos sucesivos sin hinchamiento adicional. Un empleo décuplo no muestra pérdida de actividad.

1.3 Síntesis discontinua de 2-hidroxi-4-(metiltio)-butanonitrilo (no según la invención)

Para la reacción adicional con ácido cianhídrico, el catalizador no se separa por filtración, sino que el ácido cianhídrico (12,6 g, 466 mmol, 1,05 eq.) se añade gota a gota a la mezcla de reacción de MMP bajo enfriamiento a aproximadamente 35°C, en el intervalo de 30 min. Una vez concluida la reacción se separa de catalizador por filtración. Se obtiene 62 g de MMP-cianhidrina con una pureza de > 98 %. La reutilización múltiple de catalizador no conduce a una pérdida de actividad.

1.4 Síntesis continua de 3-(metiltio)propanal

En un tubo de reacción se cargan 4 mmol de resina de dimetilaminometilpoliestireno hinchada previamente en MMP (correspondientemente a 4,4 g secos). El reactor tubular se une con la bomba en un bucle de circulación alimentado con MMP puro. La capacidad en el bucle asciende aproximadamente a 5 ml. Otra bomba permite la introducción de acroleína antes del tubo de reacción. Además, una válvula posibilita la introducción de metilmercaptano líquido o gaseoso en la corriente. Un cambiador de calor acompañante sirve para el temperado del bucle de reacción a 50°C. Para iniciar la reacción se añaden con dosificación 0,25 g de acroleína/min y 0,21 g de metilmercaptano/min. La cantidad volumétrica alimentada al bucle de reacción se extrae sin presión en un punto de esclusado. La proporción volumétrica de alimentación respecto a circuito asciende a 1/5. La reacción se encuentra en estado estacionario aproximadamente después de 30 min. El análisis de una muestra de MMP crudo representativa da por resultado conversión de acroleína > 99 % y purezas de MMP de aproximadamente un 93 %.

La cantidad de MMP extraída del bucle de reacción se hace reaccionar en un segundo bucle de reacción para dar MMP-cianhidrina (no según la invención). Estructura y régimen corresponden a la anterior descripción para

- la reacción de acroleína con metilmercaptano. La cantidad de catalizador asciende a 4 mmol, la cantidad de alimentación de HCN asciende a 0,12 g/min. La cantidad volumétrica alimentada al bucle de reacción se extrae sin presión en un punto de esclusado. La proporción volumétrica de alimentación respecto a circuito asciende a 1/5, la temperatura se mantiene a 40°C. La reacción se encuentra en estado estacionario aproximadamente después de 30 min. El análisis de una muestra de MMP-cianhidrina representativa da por resultado conversiones de MMP > 99 % y purezas de aproximadamente un 92 %.

Ejemplo 2

2.1 Síntesis de resina de dietilaminometilpoliestireno

- En un matraz de agitación con refrigerante de reflujo se suspenden 30 g (27 mmol) de resina de Merrifield [CAS 55844-94-5] (0,9 mmol de Cl/g), 30,4 g (300 mmol) de trietilamina y 87,8 g (1,20 mol) de dietilamina en 420 ml de metilisobutilcetona. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se succiona a través de una frita de vidrio, y se lava la torta de filtración con agua en medio exento de cloruro. La resina desecada a 60°C se puede emplear directamente en ensayos sucesivos tras hinchamiento. Se obtiene 32 g de producto, que está constituido en más de un 90 % por la resina funcionalizada con dietilbencilamina según NMR. Además del cloruro de bencilo que no ha reaccionado, alcohol bencílico es una funcionalidad secundaria.

2.2 Síntesis discontinua de 3-(metiltio)propanal

Correspondientemente a la ejecución del ejemplo 1 se hacen reaccionar 0,5 g de resina de dietilaminometilpoliestireno con acroleína y metilmercaptano.

- Después de 2 horas se obtiene una conversión de acroleína de > 99 % y un rendimiento de > 96 %. El residuo en la cola en la destilación de MMP crudo asciende a un 0,15 %.

La reacción subsiguiente para dar MMP-cianhidrina (no según la invención) proporciona la misma en conversiones > 99 % en una pureza de > 95 %.

- El catalizador separado por filtración se puede emplear directamente en ensayos sucesivos sin hinchamiento adicional. Un empleo décuplo no muestra una pérdida de actividad.

2.3 Síntesis continua de 3-(metiltio)propanal

Correspondientemente a la ejecución del ejemplo 1 se hacen reaccionar 4,4 g (aproximadamente 4 mmol) de resina de dietilaminometilpoliestireno con acroleína y metilmercaptano.

- El análisis de una muestra representativa de MMP crudo da por resultado conversiones de acroleína > 99 % y purezas de MMP de aproximadamente un 94 %, mientras que el análisis de una muestra representativa de MMP-cianhidrina tras adición de ácido cianhídrico (no según la invención) da por resultado conversiones de MMP > 99 % y purezas de aproximadamente un 93 %.

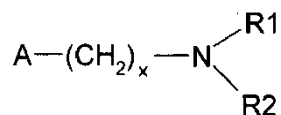
Explicaciones respecto a las figuras

- (1) Introducción de acroleína
- (2) Catalizador
- (3) Intercambiador de calor
- (4) Bomba de circulación
- (5) Descarga de MMP
- (6) Introducción de metilmercaptano
- (7) Introducción de ácido cianhídrico (no según la invención)
- (8) Descarga de MMP-cianhidrina (no según la invención)

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de 3-(metil)propanal mediante adición de metilmercaptano a acroleína, en presencia de a) un catalizador heterogéneo y b) un medio de reacción, caracterizado porque el catalizador heterogéneo no es soluble en el medio de reacción.

- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador heterogéneo tiene la fórmula general



(Fórmula I)

- 10 siendo R₁ y R₂ hidrógeno, alquilo con longitudes de cadena entre C₁ y C₁₂, arilo o heteroarilo; pudiendo ser R₁ diferente a R₂; siendo X un número entre 0 y 6; y siendo A una resina natural o sintética.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que A en la fórmula I es un poliestireno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el catalizador según la fórmula I es una base unida a polímero seleccionada a partir del grupo de dialquilaminoalquilpoliestirenos homólogos o resinas macro reticulares de dialquilamino.

- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador según la fórmula I es dietilaminoetilpoliestireno, dietilaminometilpoliestireno, dimetilaminometilpoliestireno, resina macro-reticular de dietilaminometilo o dimetilaminoetilpoliestireno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de reacción es un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, 3-(metiltio)propanal o 2-hidroxi-4-(metiltio)-butanonitrilo.

- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el medio de reacción es 3-(metiltio)propanal.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se lleva a cabo a temperaturas de -20 a 100°C.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la temperatura se sitúa entre 0°C y 60°C.

- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que la temperatura se sitúa entre 30°C y 50°C.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, respecto a los centros activos, la proporción molar de catalizador respecto a acroleína es de 0,001 a 0,02.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la proporción molar de catalizador respecto a acroleína es de 0,001 a 0,01.

- 30 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la proporción molar de catalizador respecto a acroleína es de 0,001 a 0,005.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el exceso molar de metilmercaptano respecto a acroleína se sitúa entre un 0,01 y un 1 %, preferentemente entre un 0,05 y un 0,2 %.

- 35 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento es un procedimiento discontinuo.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la proporción de medio de reacción respecto a acroleína se sitúa entre 0,1 y 2.

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento es continuo.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la proporción de corriente másica de medio de reacción respecto a acroleína se sitúa entre 0,5 y 20.

Figura 1

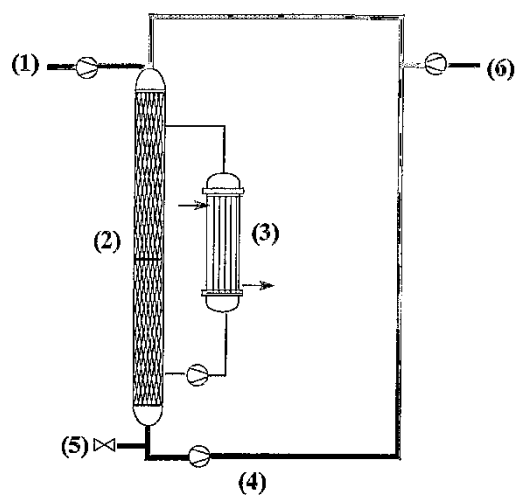


Figura 2

