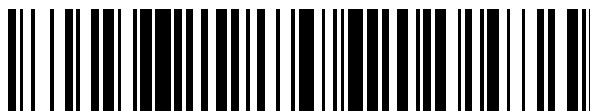


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 882**

51 Int. Cl.:

**C07C 319/20** (2006.01)

**C07C 319/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/EP2011/072868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11802046 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2658842**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metilmercaptopropionaldehído**

30 Prioridad:

**28.12.2010 DE 102010064250**

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

**12.02.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FINKELDEI, CASPAR HEINRICH;  
ZACCHI, PABLO;  
FONFE, BENJAMIN;  
KRETZ, STEPHAN;  
KÖRFER, MARTIN;  
HASSELBACH, HANS JOACHIM y  
BÖCK, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 741 882 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 preparación de metilmercaptopropionaldehído

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de metilmercaptopropionaldehído (MMP) a partir de acroleína (AC) gaseosa y metilmercaptano (MC). Objeto de la presente invención es, en particular, un procedimiento para la preparación de metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína gaseosa y metilmercaptano, que se caracteriza porque en una etapa del procedimiento se absorbe al mismo tiempo (a) acroleína gaseosa de una mezcla que contiene al menos un compuesto del grupo consistente en el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído, metilmercaptopropionaldehído y metilmercaptano, (b) en esta mezcla se hace reaccionar acroleína con metilmercaptano y/o el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído en la fase líquida para dar metilmercaptopropionaldehído y (c) de esta mezcla se separan impurezas y productos secundarios, llevándose a cabo la etapa del procedimiento en un absorbedor reactivo, en donde el absorbedor reactivo se caracteriza porque en solo un recipiente o bien en solo una etapa se absorbe acroleína gaseosa en una mezcla a base de principalmente metilmercaptopropionaldehído, metilmercaptano y hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído, acroleína reacciona directamente o bien a través de la etapa intermedia hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído con metilmercaptano para dar metilmercaptopropionaldehído y se separan por arrastre los componentes secundarios de bajo punto de ebullición sulfuro de dimetilo, acetaldehído, agua y disulfuro de dimetilo.

La formación de MMP a partir de una mezcla gaseosa con contenido en metilmercaptano y una acroleína es conocida del estado de la técnica.

En el documento DE 2627430 se describe, por ejemplo, un procedimiento en dos etapas, en el que en la primera etapa se absorbe la AC de una mezcla gaseosa en MMP y, en una segunda etapa, la AC disuelta en MMP se hace reaccionar con MC a temperaturas entre 10 y 50 °C en presencia de un catalizador. Un gran inconveniente de rentabilidad de esta separación en dos etapas es la necesidad del reciclaje de MMP a -10 °C, con el fin de absorber AC por completo en MMP. El rendimiento en MMP, referido al MMP introducido en la columna de absorción, asciende en el ejemplo descrito a 99 %. En este caso, en la mezcla de reacción se ajusta preferiblemente 0,1 a 0,2 % de hemitioacetal. En el caso de concentraciones de hemitioacetal por debajo de 0,1 %, se pierde AC en virtud de la conversión incompleta, mientras que en el caso de concentraciones de hemitioacetal por encima de 1 % empeora el rendimiento de la reacción de MMP. La mezcla gaseosa resultante durante la oxidación catalítica de propileno es absorbida por el ácido acrílico contenido en un disolvente, tal como, p. ej., trifosfato de n-butilo (documento FR 7718136), una mezcla a base de bifenilo y difeniléter (documento FR 1393175) o agua (documento FR 1393175) y, después de la realización de esta etapa del procedimiento, se libera de agua en un condensador a -5 – 0 °C. También esta etapa de condensación conduce a elevados costes de inversión y de funcionamiento.

Conforme al documento NL-OS 68/09647 es también posible poner en contacto primero MC con MMP en la zona de reacción y poner en contacto la mezcla así obtenida con el gas con contenido en AC. No obstante, aquí se requiere una etapa adicional para el tratamiento de la fase acuosa (extracción), y solo se alcanza un rendimiento en MMP de 91 % referido a la AC empleada.

El documento WO 9429254 describe la preparación continua de MMP a partir de una mezcla gaseosa con contenido en acroleína y MC en una zona de reacción "gas/líquido", en la que se separan adicionalmente gases no condensables del proceso de AC. La formación de hemitioacetal se evita mediante la adición equimolar de MC y AC, vigilada preferiblemente mediante cromatografía de gases periódicamente empleada. Con ello, de manera correspondiente a la descripción se ha de poder aumentar la velocidad de formación de MMP en un factor de 3 - 10. La limitación de la transferencia de sustancias por AC se mantiene pequeña mediante condiciones turbulentas en el sistema de reacción.

En todos los documentos arriba descritos se emplea MC tratado por destilación. Esto se puede reconocer debido a que los componentes secundarios principales de la reacción de MC, tales como sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, no están presentes ni en el producto de MMP ni en el gas de escape de MMP (documentos WO 9429254 y US 4319047). La síntesis de MC tiene lugar habitualmente en la fase gaseosa a temperaturas entre 300 y 500 °C y a presiones entre 1 y 25 bares absolutos (bara). Un procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento EP 850922. La mezcla de productos de la síntesis contiene, junto al MC deseado, el agua resultante en la reacción y como productos secundarios sulfuro de dimetilo, dimetiléter, pequeñas cantidades de polisulfuros, así como metanol que no ha reaccionado, sulfuro de hidrógeno en exceso y los gases inertes en el sentido de la reacción nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. La separación de la mezcla de gases de producto en sus componentes sirve para la obtención de metilmercaptano y sulfuro de dimetilo, para la expulsión de agua y porciones de gases inertes, así como para el retorno de metanol no consumido y sulfuro de hidrógeno al reactor de síntesis. En este caso se forma, por ejemplo, un MC puro con un contenido en MC de hasta 99,6 % en peso

(documentos EP 0850923 y DE 1768826). Las desventajas de este tratamiento destilativo de la mezcla de reacción compleja son, junto a los elevados costes de inversión y de funcionamiento, la formación inevitable de residuos a eliminar y, acompañado con ello, la pérdida de sustancias valiosas.

5 El documento DE 10359636 describe un procedimiento que evita la elevada complejidad destilativa para la obtención de un metilmercaptano puro y, a pesar de ello, utiliza el metilmercaptano obtenido en la reacción catalítica de H<sub>2</sub>S con metanol sin pérdidas para la reacción ulterior para dar MMP con AC líquida. Referido al MC bruto empleado, el rendimiento de aislamiento es casi cuantitativo, es decir, > 99,9 %. Esto se consigue debido a que los componentes todavía contenidos en la mezcla de reacción de MMP son separados por destilación de la síntesis de MC y preferiblemente mediante la alimentación de un agente de arrastre inerte, tal como, p. ej., nitrógeno. El  
10 procedimiento no se describe para el empleo de gases con contenido en AC.

Del documento US 3529940 se conoce que temperaturas de reacción en la síntesis de MMP se pueden controlar debido a que la exotermia de la formación de hemitioacetal como compuesto intermedio y tras la subsiguiente adición de AC líquida, divide la entalpía de reacción de MMP de la reacción de MMP en 2 zonas. No obstante, el procedimiento tampoco se describe para el empleo de gases con contenido en AC.

15 Misión de la presente invención es, por lo tanto, separar en las menos etapas de procedimiento posibles gas con contenido en AC sin condensación separada de agua y a partir de MC bruto (MC > 87 % en peso, sulfuro de dimetilo 1,5 - 5 % en peso, disulfuro de dimetilo 0,2 - 1 % en peso, dimetiléter 0 - 3 % en peso, agua ~ 0 - 2 % en peso y metanol ~ 0 - 2 % en peso) MMP de una pureza lo más elevada posible y un rendimiento lo más elevado posible referido a las cantidades empleadas de AC y MC.

20 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína gaseosa y metilmercaptano, que se caracteriza porque en una etapa de procedimiento se absorbe al mismo tiempo (a) acroleína gaseosa de una mezcla que contiene al menos un compuesto del grupo consistente en el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído, metilmercaptopropionaldehído y metilmercaptano, (b) en esta  
25 mezcla se hace reaccionar acroleína con metilmercaptano y/o el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído en la fase líquida para dar metilmercaptopropionaldehído y (c) de esta mezcla se separan impurezas y productos secundarios mediante un absorbedor reactivo. En el caso de la reacción de acroleína con metilmercaptano y/o hemitioacetal se ha de partir del hecho de que el hemitioacetal no reacciona directamente con acroleína, sino que primeramente se descompone en acroleína y metilmercaptano (equilibrio) y el metilmercaptano, así liberado, reacciona luego con acroleína para dar MMP.

30 La etapa (c) del procedimiento se lleva a cabo en un absorbedor reactivo. El absorbedor reactivo se caracteriza porque en solo un recipiente o bien en solo una etapa se absorbe AC gaseoso en una mezcla a base de principalmente MMP, MC y hemitioacetal, AC reacciona directamente o bien a través de la etapa intermedia hemitioacetal con MC para dar MMP y componentes secundarios de bajo punto de ebullición (entre otros, sulfuro de dimetilo, acetaldehído, agua y disulfuro de dimetilo) son separados por arrastre, minimizándose las pérdidas de gas  
35 de escapa de eductos y producto diana.

En una forma de realización ventajosa, las impurezas separadas contienen al menos un compuesto del grupo consistente en sulfuro de dimetilo, acetaldehído, agua, disulfuro de dimetilo, metanol, dióxido de carbono, propano, propeno, sulfuro de hidrógeno y dimetiléter.

40 No es necesario separar agua del producto con el fin de llegar a rendimientos de MMP, referidos a la AC empleada, en la cercanía de 100 %. En una forma de realización preferida, el agua no es separada adicionalmente del metilmercaptopropionaldehído obtenido.

45 En la presente invención, MMP se produce a partir de la reacción química entre AC y MC. La AC requerida para esta reacción se forma mediante la oxidación parcial de propileno en una reacción en fase gaseosa en un reactor de haces de tubos. Después de abandonar el reactor, el gas con contenido en AC es liberado en la columna de enfriamiento brusco de agua en exceso, productos secundarios indeseados, tales como, p. ej., ácido acético, formaldehído, alcohol alílico y, principalmente, ácido acrílico. También una pequeña parte de acetaldehído se separa en este punto. En la etapa siguiente, AC se absorbe de la fase gaseosa en una mezcla a base de MMP y hemitioacetal y reacciona en el mismo recipiente con MC o bien hemitioacetal.

50 En una forma de realización preferida, el MC requerido para la reacción se dosifica de forma continua en forma líquida o gaseosa al absorbedor reactivo en una corriente de alimentación de MMP.

La presente invención es una simplificación considerable al estado de la técnica arriba descrito, dado que el absorbedor reactivo empleado funciona adicionalmente como columna de arrastre y, por consiguiente, separa,

adicionalmente a las sustancias de bajo punto de ebullición del gas con contenido en AC, también componentes secundarios de bajo punto de ebullición de la reacción entre sulfuro de hidrógeno y metanol, tal como, p. ej., sulfuro de dimetilo. De esta forma se garantiza que también se pueda emplear MC con una baja pureza (MC > 87 % en peso, sulfuro de dimetilo 1,5 - 5 % en peso, disulfuro de dimetilo 0,2 - 1 % en peso, dimetiléter 0 - 3 % en peso, agua ~ 0 - 2 % en peso y metanol ~ 0 - 2 % en peso) y, por consiguiente, pueda suprimirse una purificación compleja, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0850923 y DE 1768826. Se prefiere que el metilmercaptano empleado contenga 1,5 - 5 % en peso de sulfuro de dimetilo y 0 - 3 % en peso de dimetiléter.

En lo que sigue se describe la presente invención con mayor detalle con ayuda de un diagrama de flujo (Figura 1).

Acroleína se prepara en una reacción en fase gaseosa catalítica en el reactor de haces de tubos (A). En la entrada del reactor, propileno (1) se mezcla con aire (2) y una corriente gaseosa inerte (3) compuesta de nitrógeno y pequeñas cantidades de dióxido de carbono y vapor de agua. La dilución del gas de reacción es necesaria, con el fin de evitar el riesgo de una mezcla explosiva y con el fin de mantener pequeños los picos de temperatura en el lecho de catalizador. La temperatura de la mezcla gaseosa asciende aproximadamente a 130 - 200 °C.

Junto a acroleína y agua, en el reactor de haces de tubos (A) se forman también productos secundarios, tales como, principalmente, ácido acrílico, ácido acético, formaldehído, acetaldehído, dióxido de carbono y monóxido de carbono. El gas de la reacción penetra en la zona inferior de la denominada columna de enfriamiento brusco (B), en la que la temperatura de la mezcla gaseosa es rápidamente enfriada por un contacto intenso con agua. Una gran parte del vapor de agua en la mezcla gaseosa se condensa. En esta zona de la columna se retiene asimismo una gran parte de los productos secundarios, principalmente ácido acrílico y ácido acético y abandona la columna (B) a través del fondo. Este líquido es hecho recircular a través de un denominado sistema de "Pumparound" (bombeo y enfriamiento) y, por consiguiente, se utiliza como medio de refrigeración para el enfriamiento brusco del gas de reacción de AC. En el camino hacia la parte superior de la columna, el gas de reacción se pone en contacto en contracorriente con una corriente de agua, lo cual determina una reducción ulterior del contenido de productos secundarios en el gas de reacción. Esta corriente de agua se forma a partir de la condensación mediante enfriamiento adicional del gas de reacción a < 20 °C (1,2 - 2,5 bara) en la zona superior de la columna (B) ("Pumparound" superior). La corriente líquida que abandona la columna (B) puede ser bombeada sobre la parte superior de una columna de arrastre (D), en la que se puede obtener de nuevo la gran parte de la acroleína disuelta. Como medio de arrastre (5) pueden emplearse gases inertes. El líquido (4) remanente puede ser aportado finalmente a una combustión térmica para la eliminación.

Desde la parte superior de la columna de enfriamiento brusco (B), el gas (11) rico en AC se introduce en el absorbedor reactivo (C) en el caso estándar a través de una bomba inyectora (12). Esto tiene la ventaja de que se puede evitar la polimerización de AC, es más fácilmente posible una realización óptima a presión en el absorbedor reactivo (C) y el proceso AC antepuesto puede ser realizado a presiones menores. En una forma de realización alternativa, la alimentación de AC puede tener lugar también directamente en la sección inferior del absorbedor reactivo.

En el absorbedor reactivo (C), AC es absorbida primeramente en una mezcla a base de principalmente MMP, MC libre, hemitioacetal y agua (12, 13, 14) y reacciona entonces con MC o bien hemitioacetal en presencia de un catalizador homogéneo bajo la formación de MMP adicional. A diferencia del estado de la técnica, no se puede evitar la formación de hemitioacetal a partir de MC y MMP (documento WO 9429254), ni MC debe estar presente por completo en forma del hemitioacetal antes de la reacción con AC (documento US 3529940), con el fin de obtener rendimientos cuantitativos de MMP referidos a la AC empleada. Es ventajoso que la mezcla contenga el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído formado mediante la adición de metilmercaptano a metilmercaptopropionaldehído en una concentración entre 0,1 y 10 % en peso, preferiblemente entre 1 y 10 % en peso.

En una forma de realización ventajosa, la relación cuantitativa entre MC y AC en la fase líquida del absorbedor reactivo se ajusta con ayuda de una medición del infrarrojo cercano (NIR) llevada a cabo en línea (precisión +/- 0,0005 mol/mol). En este caso, es ventajoso que la relación cuantitativa entre metilmercaptano y acroleína en la mezcla se ajuste a un valor entre 0,95 y 1,1 mol/mol, preferiblemente entre 1,00 y 1,01 mol/mol, de manera particularmente preferida entre 1,004 y 1,009 mol/mol y, de manera particularmente preferida, a 1,005 mol/mol.

En una forma de realización preferida, la concentración de partida de la acroleína gaseosa (11) en la mezcla se determina con ayuda de una medición del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) llevada a cabo en línea, con el fin de ajustar la alimentación, es decir, con el fin de poder adaptar lo más tempranamente posible la dosificación de MC (6). Estas mediciones en línea tienen la ventaja de que se puede reaccionar inmediatamente a variaciones en el sistema y, con ello, se pueden mantener pequeñas las pérdidas de gas de escape en el educto y el producto y de forma continuamente elevada la calidad del producto de MMP.

La reacción de MMP tiene lugar principalmente en las estructuras internas y en el fondo de la columna (C). Como estructuras internas pueden emplearse, p. ej., empaquetamientos estructurados, cuerpos de relleno aleatorios o fondos. La presión en la parte superior de la columna (C) se encuentra en el intervalo de 1 a 2,5 bara, preferiblemente de 1,2 a 1,6 bara. Una bomba hace circular una parte del MMP procedente del fondo de la columna a través de dos transmisores de calor dispuestos en serie, con el fin de reducir la temperatura de esta corriente. En la primera etapa, se enfría a ~ 35 °C con el "Cooling Tower Water (CTW)" (agua de la torre de enfriamiento) y luego con "Chilled Water (CW)" (agua enfriada rápidamente) a 0 - 20 °C, preferiblemente a 5 - 10 °C. El MMP, así enfriado, penetra en una gran parte en la parte superior del absorbedor reactivo (C) (14) y funciona como medio de absorción/reacción. Otra parte del MMP se evacua después de la primera (preferiblemente) o de la segunda etapa de refrigeración en forma de corriente de producto (7). Un segundo "pumparound", que se sirve en el caso estándar de MMP procedente del fondo de la columna (C) penetra en la zona media de la columna (C) como medio de absorción/reacción (13). La temperatura de esta corriente se encuentra en el intervalo de 20 - 50 °C, preferiblemente de 30 - 40 °C. Un tercer "pumparound" (12) en una forma de realización particularmente preferida penetra por debajo de (13) en la columna. MC líquido y/o gaseoso (6) se añade preferiblemente a esta corriente, pero también puede ser aportado en cualquier otro punto, preferiblemente en la zona inferior de la columna o bien en uno de los otros "pumparounds".

Las temperaturas en la parte inferior de la columna pueden controlarse de manera establecida mediante los transmisores de calor en la corriente (12). La temperatura en esta parte de la columna se encuentra en el intervalo de 20 °C a 90 °C, preferiblemente de 40 °C a 75 °C. Las bajas temperaturas en la parte superior de la columna (C) ayudan a minimizar pérdidas de AC, MC y MMP. No obstante, temperaturas demasiado bajas determinan la retención de componentes indeseados, tales como sulfuro de dimetilo (DMS), y acetaldehído (AA). Estos componentes son productos secundarios de la reacción de MC o bien AC y deben ser ampliamente separados, antes de que pueda emplearse MMP, por ejemplo en la producción de metionina o MHA. En el caso estándar de la invención, estos productos secundarios son arrastrados ampliamente en el absorbedor reactivo (C) y se encuentran en el gas de escape (8) que abandona la columna (C) en la parte superior y, a continuación, son aportados a una combustión térmica.

En una forma de realización ventajosa, las impurezas y los productos secundarios son separados de la mezcla mediante arrastre a 0,3 a 5 bara, preferiblemente a 1 a 2 bara y a 5 hasta 70 °C, preferiblemente a 5 hasta 20 °C.

En una forma de realización ventajosa, la etapa del procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador (9) homogéneo y/o heterogéneo. En este caso, se prefiere que el catalizador sea dimetilbencilamina (DMBA) y/o trietanolamina. Además de ello, es ventajoso que la concentración del catalizador en la mezcla se encuentre en el intervalo de 50 a 500 ppmw, preferiblemente en el intervalo de 130 a 150 ppmw.

Para la regulación del valor del pH y de la mejor estabilidad al almacenamiento ligada a ello del MMP producido es ventajoso aportar a la mezcla de forma continua al menos un compuesto del grupo consistente en ácidos inorgánicos y orgánicos, preferiblemente ácido acético y ácido tartárico, y bases inorgánicas y orgánicas, preferiblemente trietanolamina.

Estas sustancias forman, por ejemplo en mezcla con DMBA, la denominada mezcla de catalizador/estabilizador que es aportada continuamente al absorbedor reactor reactivo (C). Básicamente, son también posibles otros ácidos y bases. En el documento EP 1408029 se mencionan a modo de ejemplo oxoácidos inorgánicos, tales como, p.ej., ácido sulfúrico y fosfórico, hidrácidos halogenados, tales como fluoruro, bromuro y cloruro de hidrógeno. Además, son adecuados ácidos orgánicos, tales como, p. ej., ácidos monocarboxílicos alifáticos (p. ej., ácido fórmico, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido acrílico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético), ácidos policarboxílicos alifáticos (ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico), ácidos monocarboxílicos aromáticos (ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido furoico, ácido tiofencarboxílico) y ácidos policarboxílicos aromáticos (ácido ftálico, monoésteres del ácido sulfúrico, ácido sulfónico).

Ejemplos de sustancias de carácter básico son bases inorgánicas (amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno-carbonato de sodio, hidrógeno-carbonato de potasio, acetato de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio) y bases orgánicas nitrogenadas (piperidina, trietilamina, piridina, quinolina, urotropina, N,N-dimetilanilina).

La presente invención tiene las ventajas de que

- la absorción de AC a partir de un gas, la reacción de MMP bajo el empleo de MC bruto y la separación por arrastre de compuestos de bajo punto de ebullición, tales como, p. ej., DMS, DMDS, DME, metanol, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, agua, propeno, propano, acetaldehído, es posible en solo una etapa del procedimiento, por ejemplo en un absorbedor reactivo,

- se pueden minimizar las pérdidas de MC, AC y MMP,
- se puede controlar la estequiometría de MC/AC mediante el empleo de un NIR y FTIR,
- se puede renunciar a una condensación separada del agua a partir del gas con contenido en AC, y
- que se puede minimizar la probabilidad de formación de polímeros.

5 Los siguientes Ejemplos de realización han de explicar los aspectos ventajosos de la presente invención.

**1) Caso estándar**

La corriente gaseosa (11) con contenido en AC que penetra en el absorbedor reactivo (C) tiene la siguiente composición (Tabla 1):

Tabla 1:

<b>Composición de gas del proceso AC (% en vol.)</b>	
<b>CO2</b>	0,651
<b>O2</b>	5,112
<b>Argón</b>	0,625
<b>N2</b>	85,147
<b>H2O</b>	1,331
<b>Propeno</b>	0,162
<b>Propano</b>	0,030
<b>CO</b>	0,354
<b>Acetaldehído</b>	0,143
<b>Acroleína</b>	6,430
<b>Alcohol alílico</b>	0,003
<b>Acrilato de alilo</b>	0,001
<b>Ácido acético</b>	0,011
<b>Ácido acrílico</b>	0,000

10 Con el fin de mostrar el efecto de separación por arrastre adicional a componentes de bajo punto de ebullición, tales como sulfuro de dimetilo y acetaldehído, se introdujo metilmercaptano (6) en la siguiente composición (Tabla 2) en el absorbedor reactivo (C).

Tabla 2:

<b>Composición de MC (% en peso)</b>	
<b>H2S</b>	0,212
<b>H2O</b>	0,860
<b>Dimetiléter</b>	0,068
<b>Metanol</b>	0,410
<b>Metilmercaptano</b>	95,981
<b>Sulfuro de dimetilo</b>	1,830
<b>Disulfuro de dimetilo</b>	0,650

15

Así, en el gas de escape (8) se encuentra de nuevo la mayor parte de sulfuro de dimetilo y acetaldehído, mientras que solo permanece una muy pequeña proporción de producto MMP (7). Las pérdidas de MC, AC y MMP se mantienen muy bajas (Tablas 3 y 4).

Tabla 3

<b>Composición de MMP (% en peso)</b>	
<b>Metilmercaptano</b>	0,443
<b>Acetaldehído</b>	0,043
<b>Sulfuro de dimetilo</b>	0,043
<b>Acroleína</b>	0,015
<b>Metanol</b>	0,126
<b>H2O</b>	2,415
<b>Disulfuro de dimetilo</b>	0,212
<b>Alcohol alílico</b>	0,025
<b>Acrilato de alilo</b>	0,015
<b>Dimetilbencilamina</b>	0,016
<b>MMP</b>	96,500
<b>Ácido acrílico</b>	0,000
<b>Ácido acético</b>	0,148
<b>Dimetiléter</b>	0,000

5

Tabla 4

<b>Composición gas de escape (% en peso)</b>	
<b>CO2</b>	1,064
<b>H2S</b>	0,000
<b>Agua</b>	0,341
<b>Propeno</b>	0,254
<b>Propano</b>	0,049
<b>Dimetiléter</b>	0,034
<b>Metanol</b>	0,016
<b>Acetaldehído</b>	0,223
<b>Metilmercaptano</b>	0,356
<b>Acroleína</b>	0,000
<b>Sulfuro de dimetilo</b>	0,216
<b>Alcohol alílico</b>	0,000
<b>Ácido acético</b>	0,014
<b>Disulfuro de dimetilo</b>	0,021
<b>Acrilato de alilo</b>	0,000
<b>MMP</b>	0,150
<b>O2</b>	6,079

Composición gas de escape (% en peso)	
CO	0,368
N2	89,891
Argón	0,926

5 Producto MMP (7) se destiló adicionalmente durante 25 minutos a 200 °C y 30 mbara absolutos, con el fin de determinar la concentración del residuo. Ésta se encontraba, sorprendentemente, con 0,20 - 0,25 % en peso, incluso por debajo de la concentración del residuo de 0,30 - 0,40 % en peso de una muestra de MMP que procede de un procedimiento de MMP aprovechando AC líquida (documento US 3529940). También el desarrollo de residuos en el caso de almacenamiento durante hasta 32 días en el caso de la presente invención con 0,03 % en peso por día es menor que en un procedimiento aprovechando AC líquida (0,05 % en peso por día).

10 Con el fin de garantizar la calidad de MMP para un subsiguiente proceso de metionina, no es necesaria, por lo tanto, una condensación de agua separada a partir del gas con contenido en AC (11) tal como se describe en el documento DE 2627430. Una determinada porción de agua puede incluso tener una influencia positiva sobre la velocidad de formación de MMP, dado que el agua tiene, hasta una determinada concentración, un mayor grado de disociación del catalizador de amina de carácter básico empleado. También todos los componentes del producto secundario en el MMP (7) se encuentran dentro de la especificación para el subsiguiente proceso de metionina, a pesar del empleo del MC bruto (6) arriba descrito. Por consiguiente, se pudo confirmar el efecto de separación por arrastre suficiente del absorbedor reactivo (C). Las pérdidas de MC, AC y MMP en el gas de escape (8) son lo suficientemente pequeñas con el fin de poder realizar de manera rentable el proceso. Para el ajuste lo más preciso posible de la estequiometría de MC/AC de 1,004 - 1,009 se adecua, en particular, un aparato de medición de NIR. Mediciones en línea permiten una reacción rápida a una variación en el proceso, tal como, p. ej., una adaptación de las corrientes de alimentación (AC y/o MC) y, con ello, una calidad de MMP constante. Además, se minimizan las pérdidas de educto y producto a través del gas de escape (8). La concentración de entrada del gas de AC puede tener lugar a través de una medición en línea por GC, pero también preferiblemente a través de una medición en línea de FTIR.

## 2) Influencia del punto de alimentación de MC en el absorbedor reactivo (C)

25 En el caso de la alimentación de MC directamente a la columna (C) se puede reconocer una gran influencia sobre el sistema de reacción. La cantidad elevada de MC que debe ser absorbida con ello en la columna, en unión con una formación exotérmica de hemitioacetil, resulta en un perfil de temperaturas claramente elevado en el absorbedor reactivo (C). Este efecto conduce adicionalmente a pérdidas de MC y AC aumentadas en el gas de escape (8) (Tabla 5).

Tabla 5: Pérdidas del gas de escape (8) en el caso de distintos puntos de alimentación de MC

	Patrón	Dosificación de MC directa en la columna
MC	0,111	0,608
AC	0,030	0,281
MMP	0,040	0,057

30



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína gaseosa y metilmercaptano, caracterizado por que en una etapa del procedimiento se absorbe al mismo tiempo
- 5 (a) acroleína gaseosa de una mezcla que contiene al menos un compuesto del grupo consistente en el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído, metilmercaptopropionaldehído y metilmercaptano,
- (b) en esta mezcla se hace reaccionar acroleína con metilmercaptano y/o el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído en la fase líquida para dar metilmercaptopropionaldehído y
- 10 (c) de esta mezcla se separan impurezas y productos secundarios, llevándose a cabo la etapa del <sup>o</sup> procedimiento en un absorbedor reactivo, en donde el absorbedor reactivo se caracteriza por que en solo un recipiente o bien en solo una etapa se absorbe acroleína gaseosa en una mezcla a base de principalmente metilmercaptopropionaldehído, metilmercaptano y hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído, acroleína reacciona directamente o bien a través de la etapa intermedia hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído con metilmercaptano para dar
- 15 metilmercaptopropionaldehído y se separan por arrastre los componentes secundarios de bajo punto de ebullición sulfuro de dimetilo, acetaldehído, agua y disulfuro de dimetilo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla contiene el hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído formado mediante la adición de metilmercaptano a metilmercaptopropionaldehído en una concentración entre 0,1 y 10 en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la mezcla contiene entre 1 y 10 % en peso de hemitioacetal del metilmercaptopropionaldehído.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las impurezas y los productos secundarios se separan de la mezcla mediante arrastre a 0,3 a 5 bara, preferiblemente a 1 a 2 bara y a 5 hasta 70 °C, preferiblemente a 5 hasta 20 °C.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las impurezas separadas
- 25 contienen al menos un compuesto del grupo consistente en sulfuro de dimetilo, acetaldehído, agua, disulfuro de dimetilo, metanol, dióxido de carbono, propano, propeno, sulfuro de hidrógeno y dimetiléter.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que metilmercaptano se aporta a la mezcla de forma continua en forma líquida y/o gaseosa.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la etapa del procedimiento
- 30 se lleva a cabo en presencia de un catalizador homogéneo y/o heterogéneo.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el catalizador es dimetilbencilamina y/o trietanolamina.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 8, caracterizado por que la concentración del catalizador en la mezcla se encuentra en el intervalo de 50 a 500 ppmw, preferiblemente en el intervalo de 130 a 150
- 35 ppmw.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la relación cuantitativa entre metilmercaptano y acroleína en la mezcla se ajusta a un valor entre 0,95 y 1,1 mol/mol, preferiblemente entre 1,00 y 1,01 mol/mol, de manera particularmente preferida entre 1,004 y 1,009 mol/mol y, de manera particularmente preferida, a 1,005 mol/mol.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la relación cuantitativa entre metilmercaptano y acroleína en la mezcla se ajusta con ayuda de una medición del infrarrojo cercano (NIR) llevada a cabo en línea.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la concentración de partida de la acroleína gaseosa en la mezcla se determina con ayuda de una medición del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) llevada a cabo en línea, con el fin de ajustar la alimentación.
- 45 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que a la mezcla se aporta de forma continua al menos un compuesto del grupo consistente en ácidos inorgánicos y orgánicos, preferiblemente ácido acético y ácido tartárico, y bases inorgánicas y orgánicas, preferiblemente trietanolamina.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el metilmercaptano empleado contiene 1,5 - 5 % en peso de sulfuro de dimetilo y 0 - 3 % en peso de dimetiléter.

15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el agua no se separa adicionalmente del metilmercaptopropionaldehído obtenido.

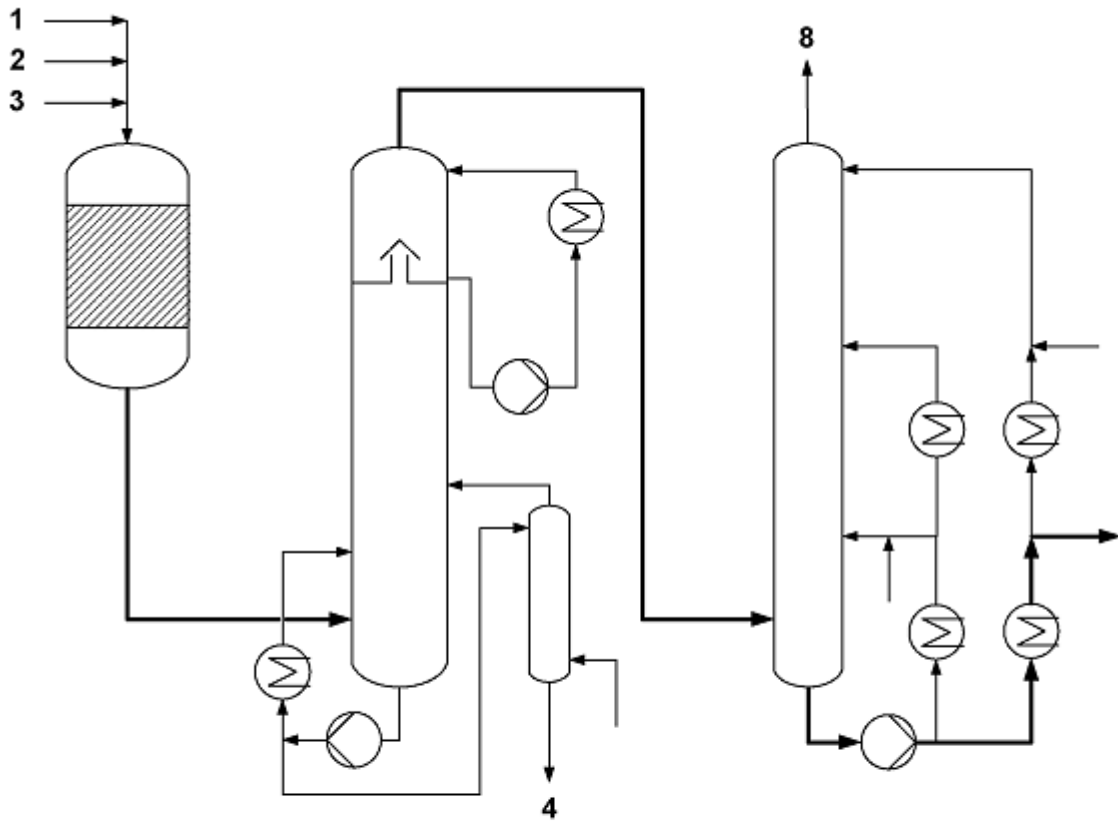


Figura 1: Diagrama de flujo