

326 1691

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23.612

326 169



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION
DE DIAMINO-POLIACETATOS ALCALINOS".

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

Es conocido el hecho de que las diaminas
no aromáticas se transforman, por condensación y
saponificación con cianuros alcalinos y formaldehído,
en sales alcalinas de ácidos diamino-poliacéticos. A
5. partir de la etilendiamina, formaldehído y cianuro



- sódico se obtiene, por ejemplo, la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (Trilon B). Las sustancias de este tipo tienen la propiedad de formar complejos con gran variedad de iones metálicos, ofreciendo, por lo tanto, múltiples posibilidades de aplicación técnica. Hasta ahora, estos productos se han fabricado exclusivamente de manera discontinua, combinando la amina, en disolución acuosa, con el cianuro alcalino o bien con un hidróxido alcalino y ácido cianhídrico y añadiendo el formaldehído lentamente según que va cambiando la velocidad de la reacción (véase las patentes estadounidenses 2 387 735, 2 407 645, 2 461 519, y las patentes alemanas 1 082 914 y 1 083 829).
- 5.
- 10.
15. Este procedimiento tiene muchos inconvenientes. Su realización discontinua hace imprescindible un servicio ininterrumpido de los aparatos durante el transcurso entero de la reacción, que dura muchas horas, por imponerse la necesidad de adaptar siempre de nuevo el suministro de calor o refrigeración y al mismo tiempo la adición de las sustancias de partida, a la velocidad de la reacción que cambia continuamente. La calidad del producto es muy variable, especialmente en lo que se refiere al contenido de las disoluciones de reacción en el producto de reacción deseado, al contenido de cianuro, al de formaldehído y al color. Debido a la elevada calidad exigida de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético (Trilon B) en el caso de que se destine para fines industriales,
- 20.
- 25.
30. a menudo es preciso someter los productos de reacción

326169 - 3 -



a un proceso de tratamiento posterior y purificación.

- La transformación de las sustancias de partida se verifica en forma de gran número de reacciones individuales sueltas, siendo, para la obtención del
5. Trilon B, por ejemplo, necesario condensar 9 moléculas en total, es decir una molécula de etilendiamina junto con 4 moléculas de formaldehído y 4 de cianuro sódico, y convertir además 4 grupos nitrilo por saponificación en grupos de ácido carboxílico. También el amoníaco liberado durante la reacción puede reaccionar con el for-
10. maldehído y el cianuro sódico, dando ácido nitrilotriacético y otros productos. En vista de la complejidad de la reacción, parecía hasta ahora prácticamente imposible efectuar el proceso de transformación de mane-
15. ra continua. Teniendo además en cuenta el hecho de que por regla general, se obtienen porciones elevadas de subproductos en los sistemas de reacción complejos de funcionamiento continuo en los que se verifican reac-
20. ciones posteriores, parecía además poco probable la consecución de una calidad mejorada del producto de reacción por medio de la realización continua del procedimiento.
- Encontróse, sin embargo, un método ventajoso para la obtención continua de sales alcalinas de áci-
25. dos diamino-poliácéticos a partir de una diamina no aromática, formaldehído y un cianuro alcalino, en disolución acuosa y a temperaturas elevadas, método que consiste en introducir los compuestos de partida continuamente en una cascada de varios reactores, empleán-
30. dose, por lo menos, en una primera etapa la diamina y



- el cianuro alcalino en un exceso estequiométrico con respecto al formaldehído, en añadir las cantidades restantes de los compuestos de reacción en una de las etapas siguientes y en realizar en por lo menos en
5. una de las etapas siguientes una reacción posterior, durante la cual, añadiendo eventualmente pequeñas cantidades de formaldehído, la concentración del cianuro alcalino contenido en el producto de reacción baja a un valor inferior al 0,10 % en peso, y en eliminar al
10. mismo tiempo continuamente el amoníaco de cada etapa de la reacción.

- El nuevo procedimiento permite obtener un producto de calidad satisfactoria y siempre igual, utilizable para fines industriales sin purificación u
15. otros tratamientos posteriores y que se distingue sobre todo por su reducido contenido en cianuro alcalino. En comparación con la realización actual discontinua del procedimiento, el método de la presente invención origina gastos considerablemente menores de
20. servicio y manejo, a lo que se añade la ventaja de que da rendimientos por unidad de volumen y tiempo mucho más elevados que el procedimiento discontinuo; operando con aparatos del mismo espacio útil, el procedimiento continuo se muestra superior al discontinuo por presentar más de la doble capacidad de producción.
- 25.

- El nuevo procedimiento es de interés especial para la transformación de etilendiamina, aunque tampoco hay inconveniente en emplear otras diaminas no aromáticas, sobre todo las que contienen hasta 8 átomos de
30. carbono. Son apropiadas las alquilendiaminas, por ejem-

326169 - 5 -



- plo, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina y hexametilendiamina, además las diaminas cíclicas, tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,2-bis-(aminometil)-ciclobuteno y piperacina, como asimismo las diaminas que contienen grupos aromáticos, por ejemplo, la xililendiamina. No hay tampoco inconveniente en que las diaminas contengan otros grupos amino, grupos alcohólicos o grupos de ácido carboxílico como sustituyentes. Entre los compuestos de este tipo figuran
5. por ejemplo: la dipropilentriamina, la dietilentriamina, el 1,3-diamino-propanol-(2), la N-(2-hidroxietil)-etilendiamina y el ácido N-(2-aminoetil)-aminoacético.
- 10.

- Conviene emplear el formaldehído en la forma comercial de disolución acuosa, cuya concentración está comprendida entre el 20 y el 40 % en peso.
- 15.

- Por lo que respecta a los cianuros alcalinos, se utiliza preferentemente el cianuro sódico por ser éste el compuesto más barato. Aunque no hay inconveniente en emplear el cianuro alcalino en forma sólida, resulta más ventajoso operar con disoluciones acuosas del producto, ya que éstas son más fáciles de añadir en las cantidades adecuadas. Se emplea preferentemente una disolución técnica la cual puede contener el álcali eventualmente en un ligero exceso, sin que tal exceso tenga influencia desfavorable en el desarrollo de la reacción. En ciertos casos, incluso puede ser ventajoso operar durante la reacción entera con un ligero exceso de hidróxido alcalino, comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,3 y 1 mol por 100, respecto al cianuro. En vez del cianuro alcalino, no
- 20.
- 25.
- 30.



- hay tampoco inconveniente en añadir hidróxido alcalino y ácido cianhídrico, por separado, en cuyo caso no es necesario emplear el hidróxido alcalino y el ácido cianhídrico en cada fase de la reacción en cantidades equivalentes, es decir, que existe por ejemplo, la
5. posibilidad de añadir al principio una cantidad más elevada de hidróxido alcalino.

- Con arreglo a la estequiometría de la reacción, se necesitan por cada mol de diamina n moles de
10. formaldehído y n moles de cianuro alcalino o n moles de hidróxido alcalino y n moles de ácido cianhídrico, significando " n " el número de átomos de hidrógeno ligado a nitrógeno disponibles de la diamina. Dado el consumo de formaldehído y cianuro alcalino por gran
15. número de reacciones secundarias, estos compuestos se emplean en algunos procedimientos convencionales, en un exceso de hasta el 25 % de la cantidad teóricamente necesaria. En el procedimiento de la presente invención, se puede prescindir de tal exceso; las substancias se emplean en cantidades prácticamente este-
20. quiométricas, el formaldehído y el cianuro alcalino, eventualmente en un exceso del 1 al 2 %, requiriéndose, sin embargo, en ningún caso un exceso considerablemente superior al 5 %, porque tal porcentaje elevado incluso podría tener una influencia desfavorable en
25. la calidad del producto.

- El procedimiento se realiza de manera usual, en disolución acuosa, estando comprendido el contenido en agua de la mezcla de reacción en cada etapa convenientemente entre el 25 y el 80 %, especialmente entre
- 30.

326169 - 7 -

29 ABR.



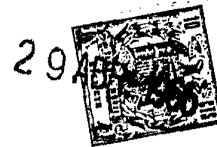
el 35 y el 70 %.

- El proceso se lleva a cabo en una cascada de varios reactores, lo cual significa que la mezcla de reacción atraviesa sucesivamente varias zonas de reacción completamente separadas. Se opera con un número de zonas de reacción separadas de 3 o más, convenientemente entre 3 y 8 y especialmente entre 3 y 5. En cuanto a estas zonas de reacción, puede tratarse, por ejemplo, de calderas con mecanismo agitador, columnas de platos de borboteo, torres verticales de goteo o instalaciones análogas, pudiendo la zona de reacción ser un aparato separado o una parte separada de un aparato constituido por varias zonas de reacción, a condición de que entre sus diversas partes separadas no se verifique sino un proceso de mezcla inapreciable.
- 5.
- 10.
- 15.

- Es natural que estas zonas de reacción presenten concentraciones de producto crecientes. En la mayoría de los casos, la mezcla de reacción resultante de la última etapa puede emplearse directamente para usos industriales, es decir, que puede prescindirse de tratamientos posteriores.
- 20.

- La reacción principal se verifica en por lo menos una de las zonas de reacción, mientras que en una de las zonas siguientes se añade el resto de los compuestos previstos para participar en la reacción, detrás de la cual existe, por lo menos, una zona en la que se realiza la reacción posterior.
- 25.

- Para llevar a cabo la reacción principal, se introduce por lo menos en una etapa, la diamina y el cianuro alcalino o hidróxido alcalino y ácido cian-
- 30.



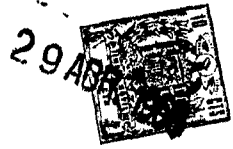
- hídrico en un exceso estequiométrico con respecto al formaldehído, entendiéndose por "exceso estequiométrico" una cantidad que excede la cantidad necesaria para la estequiometría de la reacción, en más de un
5. 5 %, especialmente en más de un 10 %. En la reacción principal, no es preciso que el cianuro alcalino se emplee en el mismo exceso que la diamina, con respecto al formaldehído, siendo, por ejemplo, posible operar con un 90 % de la cantidad total, de diamina, un
10. 70 % de la cantidad total, de cianuro alcalino, y un 50 % de la cantidad total, de formaldehído. Conviene realizar la reacción principal con más del 60 % en peso, especialmente el 75 hasta el 95 % en peso, de los compuestos de reacción previstos, estando comprendida la relación molar de los compuestos reaccionantes añadidos convenientemente entre 1:3 y 4:2 hasta
15. 3,8 en cuyas circunstancias está cumplida la condición del exceso estequiométrico de la diamina y el cianuro alcalino con respecto al formaldehído.
20. La reacción principal puede realizarse en una sola etapa, en cuyo caso conviene añadir ya en esta etapa la cantidad total de la diamina y del cianuro alcalino y aproximadamente el 60 hasta el 80 % de la cantidad total necesaria de formaldehído. Sin
25. embargo, no hay tampoco inconveniente en que la reacción principal se lleve a cabo en dos hasta cuatro etapas, repartiendo las cantidades indicadas de cada sustancia de partida entre este número de etapas o añadiendo al principio la cantidad total necesaria de
30. diamina y cianuro alcalino, mientras que solamente el

326169 - 9 -



formaldehido se reparte entre las diversas etapas previstas.

- En una de las siguientes etapas de la reacción, se añaden luego las cantidades restantes de las sustancias de partida, las cuales se emplean ahora en cantidades prácticamente estequiométricas. Conviene añadir en esta etapa solamente la cantidad necesaria de formaldehido, aunque tampoco hay inconveniente en efectuar adiciones ulteriores de diamina, de cianuro alcalino o de hidróxido alcalino o ácido cianhídrico.
5. Por lo menos, en una última etapa, se verifica luego una reacción posterior, de la que resulta un producto de reacción cuya concentración en cianuro alcalino es inferior al 0,1 % en peso, especialmente inferior al 0,05 % en peso, lo cual se consigue gracias a una variación adecuada del tiempo de residencia, del tamaño de la zona de reacción y de las temperaturas de trabajo. A estos valores de la concentración indicados se llega eventualmente por medio de la adición de pequeñas cantidades (aproximadamente un 0,1 hasta un 2 % de la cantidad necesaria para realizar la reacción total) de formaldehido, lo cual significa que en esta etapa de reacción posterior, puede verificarse al mismo tiempo cierta corrección de la estequiometría de la reacción. El éxito del procedimiento depende decisivamente de la eliminación continua, de cada etapa, del amoníaco, el cual es motivo de la formación de subproductos. Esta eliminación del amoníaco se consigue de manera usual, gracias a la liberación, durante la reacción, de vapor de agua el cual expulsa el amoníaco
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- operando a la temperatura del punto de ebullición de la mezcla de reacción y a presión normal o aplicando una presión ligeramente reducida. La cantidad de agua perdida en el transcurso de la reacción es fácil de
5. suplir añadiendo agua nueva, en tanto que exista el peligro de que debido a tales pérdidas de agua, resulte un producto de reacción final demasiado concentrado. Un método ventajoso para eliminar el amoníaco consiste en conducir una corriente vigorosa de gas inerte,
10. convenientemente aire, a través de la mezcla de reacción. Esta medida tiene una influencia favorable en el color del producto, es decir, que se obtiene un producto de reacción final sólo débilmente coloreado. La corriente de gas inerte puede conducirse eventual-
15. mente en contracorriente -con respecto al líquido- a través de la instalación o bien parte de la instalación, y someterse eventualmente a procesos de refrigeración intermedia, en cuyo caso el agua separada por condensación puede introducirse de nuevo parcial o to-
20. talmente, en cualquier punto de la instalación.
- El procedimiento se lleva a cabo a las temperaturas usuales para este tipo de reacciones, es decir temperaturas comprendidas entre 60 y 120°C, preferentemente entre 70 y 100°C. Aunque no hay inconveniente en operar en todas las zonas de reacción a la
25. misma temperatura, resulta más ventajoso emplear diferentes temperaturas en las diversas zonas de reacción. Para la reacción posterior, conviene, por ejemplo, emplear temperaturas en unos 5 hasta 30°C, preferentemente en 10 hasta 20°C, superiores a las tempera-
- 30.

326169 - 11 -



turas utilizadas para la reacción principal.

Por regla general, se opera a presión atmosférica, siendo, sin embargo, igualmente posible aplicar presiones algo inferiores o superiores a la atmosférica, por ejemplo, entre 0,5 y 3 atmósferas.

5.

El período medio total de residencia de la mezcla de reacción en las zonas de reacción está comprendido generalmente entre 2 y 50 horas, preferentemente entre 4 y 24 horas, de las que aproximadamente el 40 hasta el 80 % corresponde a la reacción principal, y el resto, a la reacción posterior. El tiempo óptimo de residencia en las diversas etapas, y con ello el tamaño más adecuado de los reactores, es fácil de determinar mediante ensayos a propósito y depende especialmente de las temperaturas elegidas.

10.

15.

EJEMPLO 1 -

En el primer matraz de una cascada de recipientes con mecanismo agitador constituida por cuatro matraces de cada vez dos litros de cabida, se introduce continuamente una mezcla de 25,6 g/hora de etilendiamina en forma de una disolución acuosa al 78 % y 233 g/hora de una disolución acuosa al 28 % de cianuro sódico. En este primer matraz, se introducen además cada hora 81 g de una disolución acuosa al 33 % de formaldehído. En el segundo matraz, se añade una cantidad adicional de 40 g/hora de formaldehído en forma de una disolución de la misma concentración arriba indicada. Se hace pasar aire a través de los dos primeros matraces y asimismo a través de los dos últimos, los cuales están previstos exclusivamente para la reac-

20.

25.

30.



- ción posterior y la eliminación del amoníaco disuelto. La temperatura se mantiene en los cuatro matraces a un mismo valor de 80°C. El período de residencia de la mezcla de reacción en los dos primeros matraces asciende a unas 10 horas, siendo el período total de residencia de aproximadamente 20 horas. El rendimiento horario asciende a 108 g de sustancia formadora de complejos, siendo aproximadamente el 90 % de esta cantidad la sal tetrasódica del ácido etilendiamino-tetraacético (Trilon B) (resto: Trilon A). La disolución resultante de la reacción posterior, de color amarillo claro, contiene cantidades de amoníaco y de cianuro inferiores al 0,02 %. Puede prescindirse de cualquier tratamiento posterior o purificación adicional del producto de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 -

- Se emplea una cascada de recipientes con mecanismo agitador constituida por tres matraces de cada vez dos litros de cabida y se opera, en lo que respecta a los dos primeros matraces, según lo indicado en el ejemplo 1. La temperatura asciende en ambos matraces a 80°C, mientras que el tercer recipiente se mantiene a 95°C. Se hace pasar aire a través de cada uno de los tres matraces. El rendimiento y la calidad del producto corresponden exactamente a los obtenidos en el Ejemplo 1. El período total de residencia es de unas 15 horas.
- 20.
- 25.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-
- 30.

326169 - 13 -



5. tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 30 de Abril de 1965, bajo el número B 81685 IVb/12q, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de
10. Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE DIAMINO-POLIACETATOS ALCALINOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento continuo para la obtención de diamino-poliacetatos alcalinos, a partir de diaminas no aromáticas, formaldehído y un cianuro alcalino o ácido cianhídrico e hidróxido alcalino, en disolución acuosa y a temperatura elevada, caracterizado porque los compuestos de reacción se introducen
20. continuamente en una cascada de varios reactores, empleándose por lo menos en una de las etapas de la reacción principal la diamina y el cianuro alcalino en un exceso estequiométrico con respecto al formaldehído, para añadir en una de las siguientes etapas las
25. cantidades restantes de los compuestos de partida y realizar en por lo menos una de las etapas siguientes una reacción posterior, durante la cual, añadiendo eventualmente pequeñas cantidades de formaldehído, la concentración del cianuro alcalino contenido en el pro
30. ducto de reacción desciende a un valor inferior al 0,10%



326 169

en peso, y eliminar al mismo tiempo continuamente el amoníaco de cada etapa de la reacción.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la reacción principal, la relación molar de la etilendiamina, el cianuro alcalino y el formaldehído está comprendida entre 1:3 y 4:2 hasta 3,8.

10. 3ª.- Procedimientos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se conduce un gas, preferentemente aire a través de la mezcla de reacción.

15. 4ª.- "Procedimiento continuo para la obtención de diamino-poliacetatos alcalinos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

29 ABR. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK

AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ AC BO Y MODEK
Firmado: F. Hernández Rula