

333278



MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de :
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
alemana, domiciliada en KNAPSACK BEI KÖLN
(Alemania); por: " PROCEDIMIENTO DE PREPARA
CION DE NITRILOTRIACETONITRILLO"

-O-----O-----O-----O-----O-----O-----O-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de nitrilotriacetoni-trilo por reacción de sulfato amónico con formaldehido y ácido cianhídrico en un medio ácido.

5. En los últimos años, el nitrilotriacetoni-trilo ha cobrado cada vez mayor importancia técnica y suscitado un creciente interés económico, puesto que su producto de la saponificación, el ácido nitrilotriacético, tiene un uso muy generalizado en la industria de detergentes, tintorerías textiles y asimismo en la técnica de galvanizado.

10. Por la memoria de patente alemana 694.780 es ya conocido el hecho de fabricar nitrilotriacetoni-trilo por el procedimiento



11 NOV

de mezclar una solución de sulfato amónico en formaldehído al 30%, bajo enfriamiento simultáneo, con ácido clorhídrico concentrado, e introducir en esta mezcla, removiendo al mismo tiempo, una solución de cianuro sódico acuoso al 24 %. Después de calentar durante 20 horas la mezcla hasta 40°C y otras 20 horas hasta 60°C se puede separar el nitrilotriacetónitrilo cristalizado, precipitado de la solución. Para la formación de nitrilotriacetónitrilo por el procedimiento conocido es importante que, durante la reacción, se conserve constantemente ácida la mezcla reaccionante, dado que en la región alcalina se produce una indeseable decoloración de dicha mezcla reaccionante.

Sin embargo, con el método descrito anteriormente esta condición no se cumple más que de modo insatisfactorio, ya que por la adición de cianuro sódico a la mezcla de partida se consume el ácido clorhídrico existente formando cloruro sódico, reduciéndose por consiguiente la acidez de la solución. Como consecuencia de la disminución demasiado rápida de la concentración del ácido y, en caso dado, del viraje del valor pH de la mezcla reaccionante a la región alcalina, pueden aparecer subproductos orgánicos indeseables que originen una coloración parda en la mezcla reaccionante. El procedimiento conocido tiene todavía el inconveniente de tener necesariamente que purificar el producto del procedimiento contaminado con sales inorgánicas. Para eliminar las sales se somete el nitrilotriacetónitrilo bruto a un lavado con agua, pero junto a las sales, una parte del nitrilo se disuelve en agua, y por tanto se pierde.

Con el procedimiento de la memoria de patente alemana 1.112.081 se intentó descartar los inconvenientes apuntados hacien-



do uso de ácido cianhídrico en lugar de cianuro sódico. En particular, por este procedimiento se hace reaccionar con amoníaco una mezcla reaccionante líquida de cantidades equimolares de formaldehído y ácido cianhídrico líquido o gaseoso a un valor

5. pH < 3 hasta, de preferencia, < 1 conservando este valor pH, de manera que por cada átomo de hidrógeno a transformar del amoníaco se utilicen sendos moles de formaldehído y de ácido cianhídrico, regulando ahí la velocidad de la adición de amoníaco de tal modo, que éste reaccione en esencia directamente por completo formando al mismo tiempo nitrilotriacetónitrilo, que seguidamente es separado en forma de un cristalizado. El ácido, por

10. ejemplo ácido sulfúrico, necesario para graduar el valor pH se agrega en cantidades catalíticas a la mezcla de partida.

Con el método anteriormente descrito, debido a las

15. reducidas cantidades de ácido apenas se puede evitar que, por excesiva dosificación local de amoníaco en la mezcla reaccionante, se produzca un desplazamiento del valor pH hacia la región alcalina, lo cual da lugar entonces a una decoloración de dicha mezcla reaccionante y a una contaminación del producto

20. de la reacción. En semejante caso, según la memoria de patente alemana 1.112.081 se sugiere decolorar la mezcla reaccionante con carbón vegetal activado. Sólo puede descartarse ampliamente el riesgo de una decoloración si, a velocidad reducida, se agrega amoníaco a la mezcla de partida, a costa sin embargo de tiempos largos de reacción. Tanto la medida adicional de la decoloración

25. como la reducida velocidad de adición de amoníaco, tienen que calificarse de inconvenientes del procedimiento. Hasta ahora



se dejaba sentir, por lo tanto, la imperiosa necesidad de poner a punto un procedimiento perfeccionado para la fabricación de nitrilotriacetoniitrilo que no adoleciese de los inconvenientes antes señalados.

5. Tal perfeccionamiento lo representa el procedimiento del invento, el cual permite la fabricación de nitrilotriacetoniitrilo puro incoloro en un tiempo de reacción más corto que en los procedimientos conocidos sin que surjan subproductos inorgánicos, tales como cloruro sódico o sulfato sódico.

10. El procedimiento sugerido por el invento de preparación de nitrilotriacetoniitrilo por reacción de una sal del amoníaco y un ácido no oxidante con formaldehído y ácido cianhídrico en fase ácido-acuosa a alta temperatura, y tratando la mezcla reaccionante después de concluida la reacción por filtraje o centrifugado des-

15. de la fase ácido-acuosa, del nitrilotriacetoniitrilo cristalino precipitado, consiste pues en que en el transcurso de poco tiempo se introduce ácido cianhídrico anhídrico o disuelto en un disolvente apropiado en una solución acuosa preparada con formaldehído y sal amónica bajo intensa remoción simultánea y enfriando al mismo tiempo hasta una temperatura como máximo de unos 60°C, y a los

20. agentes reaccionantes introducidos aproximadamente en cantidades estequiométricas se les hace reaccionar bajo formación simultánea de nitrilotriacetoniitrilo y del ácido liberado de la sal amónica, después de lo cual el nitrilotriacetoniitrilo es separado como de costumbre de la mezcla reaccionante, lavado y eventualmente secado.

25. Una forma de realización preferente del procedimiento sugerido por el invento consiste en introducir ácido cianhídrico



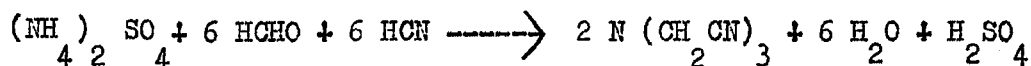
- acuoso al 80% en una mezcla de sal amónica y una solución acuosa de formaldehído al 37 %. Como componentes salinos están indicados, p. ej. las sales amónicas del ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético. El ácido cianhídrico se puede agregar, en caso dado, en un exceso reducido en comparación con la cantidad estequiométrica, en la solución acuosa de sal amónica/formal
5. dehído ya preparada. Dado que la formación de nitrilotriacetoni-
10. trilo se lleva a cabo en reacción exotérmica, es preciso refrigerar la mezcla reaccionante, de tal modo que hasta terminar la adición de ácido cianhídrico, la temperatura de la mezcla se mantenga de preferencia en unos 60°C. La velocidad de adición del ácido cianhídrico depende ahí únicamente de las condiciones técnicas de la evacuación del calor, y por ejemplo oscila entre unos 5 a 60 minutos. Para completar la reacción, una vez concluida la adición de
15. ácido cianhídrico se puede conservar todavía la mezcla reaccionante durante unas 5 horas a una temperatura de unos 60°C.

Una variante del procedimiento del invento consiste en agregar a la mezcla de partida una pequeña cantidad de un ácido no oxidante, como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético.

20.

Es sabido que la reacción de amoniaco con ácido cianhídrico y formaldehído en presencia de pequeñas cantidades de ácido suministra como subproducto, además de nitrilotriacetoni-

25. trilo, también metilen-bis-imino-diacetonitrilo. Pero sorprendentemente, con el método sugerido por el invento no se obtiene este subproducto, lo cual se debe probablemente a la alta concentración de ácido en el curso de la reacción, la cual se desarrolla con arreglo a la siguiente ecuación:





5. El procedimiento del invento se realiza en principio introduciendo rápidamente ácido cianhídrico concentrado en una solución acuosa, por ejemplo, de sulfato amónico y formaldehido, estando ahí la velocidad de afluencia determinada únicamente por las posibilidades de evacuación de calor. Conservando una temperatura preferente de reacción de unos 60°C, al cabo de poco tiempo se precipitan de la solución reaccionante cristales de nitrilotriacetónitrilo que, separados después de terminada la reacción, se lavan con agua y, en caso dado se secan.

10. El nitrilotriacetónitrilo preparado de esta manera se distingue por un grado de pureza particularmente alto y, por saponificación con lejía de sosa, suministra soluciones incoloras de sal trisódica de ácido nitrilotriacético.

15. El procedimiento sugerido por el invento puede realizarse también en régimen continuo, si la lejía madre acidulada obtenida después de la separación del nitrilo se mezcla con la cantidad estequiométrica de amoníaco y la solución acuosa de sal amónica resultante se hace reaccionar otra vez, en caso dado después de la previa concentración, con formaldehido y ácido cianhídrico.

20. Frente a los procedimientos conocidos, el sugerido por el invento se distingue por varias ventajas, consistentes en que

- 1) por adición rápida del ácido cianhídrico a los demás agentes participantes en la reacción, se reduce el tiempo de ésta;
25. 2) se evita la obtención de subproductos inorgánicos y orgánicos que dificulten el tratamiento ulterior de la mezcla reaccionante, y



3) por aumento de la concentración de ácido en el curso de la reacción no se produce una decoloración de la mezcla reaccionante ni, en particular, del producto del procedimiento.

5. EJEMPLO 1:

10. 1040 g u 8 moles de sulfato amónico se disuelven en 3800 g ó 48 moles de una solución de formalina al 37 % en peso, y removiendo intensamente la solución se mezcla la misma en el transcurso de media hora con 1650 g o 50 moles de un ácido cianhídrico acuoso al 80% en peso. El calor producido durante la reacción se elimina hasta tal punto por refrigeración de la mezcla reaccionante, que la temperatura de reacción no vuelve a subir a más de 60°C. Según va avanzando la reacción se precipita en forma de cristales blancos de la solución reaccionante el nitrilotriacetoni-trilo resultante. Después de añadir toda la cantidad de ácido cianhídrico, para que termine completamente la reacción se conserva la mezcla reaccionante todavía durante otras 5 horas a una temperatura entre 55 y 60°C, y acto seguido se enfría hasta 20°C. Se filtra la papilla cristalina obtenida de nitrilotriacetoni-trilo, se lava con un poco de agua fría y se seca.

20. El rendimiento en nitrilotriacetoni-trilo del punto de fusión de 125°C asciende a 1858 g o al 89 % del teórico, referido a la cantidad introducida de formaldehído.

25. La lejía madre obtenida después de la separación del nitrilo contiene como el 16 % de ácido sulfúrico libre, así como una cantidad de nitrilotriacetoni-trilo correspondiente a la solubilidad en la lejía madre. Esta última es perfectamente aprovechable para la preparación de más nitrilotriacetoni-trilo, dado que por



- una parte contiene ácido sulfúrico convertible en sulfato amónico y, por otra, está saturada de nitrilotriacetoni-trilo, suprimiéndose así en la reacción sugerida por el invento pérdidas de nitrilotriacetoni-trilo por solución en la lejía madre. En este caso pudo
5. elevarse el rendimiento en nitrilotriacetoni-trilo hasta el 97 % del teórico.

EJEMPLO 2 :

- 1320 g ó 10 moles de fosfato amónico secundario se disuelven en 4900 g ó 60 moles de una solución acuosa de formaldehido al 37 %, y bajo fuerte remoción y enfriamiento simultáneos, se añaden rápidamente a gotas en esta solución 2050 g ó 60,7 moles de ácido cianhídrico al 80% ascendiendo así la temperatura de reacción a 50 - 55°C. Esta temperatura se conservó más de 4 horas, y luego se dejó reposar durante la noche la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. El tratamiento posterior de la mezcla reaccionante y el aislamiento del nitrilotriacetoni-trilo se hicieron análogamente al ejemplo 1.
- 10.
- 15.

- Se obtuvieron 2580 g de nitrilotriacetoni-trilo, lo que corresponde a un rendimiento del 96,2 % referido a la cantidad introducida de formaldehido.
- 20.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento de preparación de nitrilotriacetoni-trilo por reacción de una sal de amoníaco y un ácido no oxidante con formaldehido y ácido cianhídrico en fase ácido-acuosa a alta temperatura, y tratamiento posterior de la mezcla reaccionante, una vez terminada la reacción, por filtraje o centrifugado desde
- 25.



- la fase ácido-acuosa, del nitrilotriacetoni-trilo cristalino precipitado, caracterizado porque en el transcurso de poco tiempo se introduce ácido cianhídrico anhidro, o disuelto en un disolvente apropiado, en una solución acuosa preparada con formaldehído y
5. la sal amónica bajo fuerte remoción y enfriamiento simultáneos hasta una temperatura de unos 60°C como máximo y a los agentes reaccionantes introducidos aproximadamente en cantidades estequiométricas se les hace reaccionar bajo formación simultánea de nitrilotriacetoni-trilo y del ácido liberado de la sal amónica, des-
10. pués de lo cual el nitrilotriacetoni-trilo es separado como de costumbre de la mezcla reaccionante, lavado y eventualmente secado.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplea un ácido cianhídrico acuoso al 80%.

- 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto
15. 1 ó 2, caracterizado porque se introduce ácido cianhídrico en una mezcla compuesta por la sal amónica y una solución acuosa de formaldehído al 37 %.

- 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos
20. 1 a 3, caracterizado porque se emplea la sal amónica de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético.

- 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1
- a 4, caracterizado porque durante la adición de la solución de ácido cianhídrico se mantiene una temperatura de reacción de unos 60°C, y, una vez terminada la adición, se deja que la mezcla
25. reaccionante acabe de reaccionar a esta temperatura hasta 5 horas.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque se hace reaccionar el ácido cianhídrico en un exceso pequeño frente a la cantidad estequiométrica.



11 NOV

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque la mezcla reaccionante se mezcla en caso dado adicionalmente con una cantidad reducida de un ácido no oxidante, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético.

5.

8.- " PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NITRILOTRIACETO-NITRILO"

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 11 NOV. 1966

CARLOS FERNANDEZ GARDIOLA

+