

379724
379724

30 JUN



P.- 44.521

Case F-1081

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>C-11</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>D</u>

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ italiana

con domicilio en Foro Buonaparte 31, Milán, Italia

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE
DE NITRILOTRIACETATO DE SODIO"

(Clase Internacional Co7c)

26.6.72

379724

16



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de nitrilotriacetato de sodio $N(CH_2COONa)_3$ por hidrólisis con hidróxido de sodio de nitrilotriacetoneitrilo $N(CH_2CN)_3$.

5 Tal como es sabido, el nitrilotriacetato de sodio es un importante agente formador de quelatos y encuentra su aplicación principal en calidad de aditivo para detergentes.

10 El nitrilotriacetato de sodio puede ser preparado haciendo reaccionar en medio acuoso NH_3 con CH_2O y $NaCN$ en presencia de $NaOH$. Así, es posible obtener nitrilotriacetato de sodio directamente en forma de una solución acuosa. Sin embargo, los rendimientos son malos y la solución obtenida contiene cantidades considerables
15 de subproductos, tales como iminodiacetato de sodio, glicolato de sodio, formiato de sodio, por lo cual es difícil aislar el nitrilotriacetato de sodio en estado puro.

20 También es sabido llevar a cabo la saponificación del nitrilotriacetoneitrilo con cantidades sustancialmente estequiométricas de $NaOH$ en una solución acuosa mezclando gradualmente el nitrilo con la solución moderadamente caliente de $NaOH$, o mezclando el nitrilo con $NaOH$ y calentando después de esto la mezcla a la temperatura
25 de reacción.

Sin embargo, en estos procedimientos se obtiene una solución desde la cual el nitrilotriacetato de sodio debe ser recuperado por evaporación, es decir mediante operaciones molestas.

30 Así, el objeto de este invento es proporcionar



379724

un procedimiento continuo para la hidrólisis de nitrilotriacetónitrilo para formar la sal de sodio del ácido nitrilotriacético, que suministra directamente esta sal en una forma cristalizada con un mol de agua.

5 Además de la ventaja de obtener directamente un producto sólido con rendimientos cuantitativos, el procedimiento de acuerdo con este invento ofrece la ventaja de trabajar a temperaturas relativamente bajas (65-90°C), esto es bajo condiciones operativas más ventajosas (esto es, ausencia de corrosión del equipo), y además permite
10 obtener un producto particularmente puro y blanco.

 Este invento se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de nitrilotriacetato de sodio en forma cristalizada, por hidrólisis de nitrilotriacetónitrilo con hidróxido de sodio, caracterizado porque se
15 suspende nitrilotriacetónitrilo en las aguas madres recirculadas a una temperatura de 20-60°C; porque después de esto se añade a la suspensión una solución acuosa de hidróxido de sodio en la cantidad estequiométrica para
20 la hidrólisis del nitrilotriacetónitrilo; porque luego la hidrólisis se lleva a cabo parcialmente a 65-75°C y después completamente a 70-90°C; y porque finalmente el nitrilotriacetato de sodio es separado de las aguas madres, que a continuación son recirculadas, conteniendo
25 dichas aguas madres nitrilotriacetato de sodio e hidróxido de sodio, encontrándose este último en cantidades comprendidas entre 20 y 30% de la cantidad estequiométrica con respecto al nitrilotriacetónitrilo que ha de ser hidrolizado.

30 La cantidad de hidróxido de sodio contenido en

379724

16 M



las aguas madres recirculadas está comprendida entre 20% y 30% de la cantidad estequiométrica requerida para la hidrólisis del nitrilo, es decir dicha cantidad ascien- de a 0,6 hasta 0,9 moles de NaOH por mol de nitrilo.

5 El procedimiento de acuerdo con este invento está ilustrado esquemáticamente en los dibujos anejos a la figura 1.

Con referencia a estos, en el mezclador A se prepara la suspensión de nitrilotriacetónitrilo (NTN) on las aguas madres recirculadas. La temperatura de la suspensión es mantenida entre 20 y 60°C. En el primer reactor R₁ se alimentan a continuación la suspensión de NTN y la solución acuosa de NaOH en la proporción este- quiométrica con el nitrilotriacetónitrilo; de este modo se logra una hidrólisis parcial del nitrilotriacetónitri- lo para formar nitrilotriacetato de sodio y N(2-acetoami- do)-iminodiacetato de sodio ($N \begin{matrix} \text{C}^2\text{CONH}_2 \\ \text{---} \\ \text{(CH}_2\text{COONa)}_2 \end{matrix}$). La tempera- tura en R₁ es mantenida entre 65 y 75°C por medio de cir- culación de agua fría dentro de una envolvente de enfria- miento y mediante la evaporación de NH₃ y H₂O. El tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor R₁ está con- prendido entre 45 y 60 minutos. 75 a 90% del nitrilotria- cetónitrilo es hidrolizado para formar nitrilotriacetato de sodio (NTAS), mientras que 8 a 20% del nitrilotriace- tónitrilo es hidrolizado para formar N(2-aceto-amido)- iminodiacetato de sodio (ADAS).

La suspensión acuosa de nitrilotriacetato de sodio, ADAS, nitrilotriacetónitrilo y NaOH es descarga- da del reactor R₁ al reactor R₂.

30 En el reactor R₂, la temperatura es mantenida



entre 70 y 90°C por circulación de agua caliente o de vapor dentro de la envoltura. El tiempo de permanencia de los reactivos está comprendido entre 60 y 80 minutos. En R₂, el nitrilotriacetoniitrilo todavía no convertido y los productos intermedios son convertidos en nitrilotriacetato de sodio.

Los cristales de nitrilotriacetato de sodio no hidratado ($N(CH_2COONa)_3 \cdot H_2O$) son separados de las aguas madres en el filtro F. La filtración se conduce a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C. A continuación, los cristales de nitrilotriacetato de sodio son lavados con aproximadamente 20% en peso de agua. Estas aguas de lavado son añadidas a continuación a las aguas madres. Las aguas madres recuperadas después de enfriar a 20-60°C son recirculadas de retorno a A.

En E, son secados los cristales de nitrilotriacetato de sodio que contienen 10 a 15% en peso de humedad.

De acuerdo con el invento, el procedimiento puede llevarse a cabo también en tres reactores que trabajan a temperaturas crecientes, por ejemplo: el primer reactor y el segundo reactor a 65-70°C y el tercero a 80-90°C; el tiempo total de permanencia de los reactivos en los tres reactores está comprendido entre aproximadamente 90 y 120 minutos.

El nitrilotriacetato de sodio monohidratado obtenido por el procedimiento de acuerdo con este invento aparece en una forma fácilmente filtrable y es prácticamente puro.

El procedimiento de acuerdo con este invento, llevado a cabo de manera continua, permite realizar la

379724

19 JUN 1972



transformación cuantitativa de nitrilotriacetoneitrilo en nitrilotriacetato de sodio anhidro sin llevar a cabo ninguna concentración de la solución.

Los siguientes ejemplos están dados para fines puramente ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo número 1.- El ensayo se llevó a cabo como procedimiento continuo en el equipo representado esquemáticamente en los dibujos de la figura 1. En el mezclador A se suspendieron, de modo continuo, cada hora 28,6 g de nitrilotriacetoneitrilo (NTN) en 121,8 g de aguas madres recirculadas a 20°C. La suspensión así obtenida contenía:

- NTN	28,6 g	= 0,211 moles
- H ₂ O	69,8 g	= 3,870 moles
- NaOH	7,6 g	= 0,189 moles
- NTAS	44,4 g	= 0,161 moles

Esta suspensión fué alimentada, con un caudal de 150,4 g/hora (121 cm³/hora), en el reactor R₁ junto con una solución de NaOH (caudal: 50,6 g/hora ó 34 cm³/hora) que consistía en:

- NaOH	25,3 g	= 0,633 moles
- H ₂ O	25,3 g	= 1,405 moles

La mezcla de reacción fué mantenida a 70°C con un tiempo de permanencia de 60 minutos en el reactor R₁ (que tenía un volumen de 155 cm³). La suspensión que salía del reactor R₁ contenía 5,5% de ADAS \overline{N} (2-aceto-amido)-imino-diacetato de sodio y 92% de NTAS (nitrilotriacetato de sodio). La suspensión fué alimentada a continuación a R₂ donde fué mantenida a 90°C durante 80 minutos con el fin de completar la hidrólisis. La suspensión que

379724

19 JUN.



salía de R₂ ya no contenía NTN ni ADAS.

Las cantidades de NH₃ y de H₂O desprendidas de R₁ y R₂ eran las siguientes:

NH₃ 10,75 g por hora = 0,633 moles por hora

5 H₂O 15,2 g por hora = 0,28 moles por hora

La suspensión que salía de R₂ fué filtrada a continuación a 90°C y la torta de NTAS fué lavada con 10 g de agua. Las aguas madres fueron combinadas con las aguas de lavado para formar el líquido que fué recirculado al mezclador A.

10 El color de esta solución permaneció constante entre 300 y 350 APHA. Para cada ciclo había una acumulación de CN⁻ de aproximadamente 32 ppm, por lo cual era necesario reemplazar una parte del líquido recirculado cada aproximadamente 100 ciclos.

15 La torta húmeda, que consistía en 47,5 g de NTAS y 5 g de H₂O fué secada en un horno. El producto seco estaba prácticamente exento de ADAS y mostró un contenido de NTAS mayor de 98%; consistía en un 80% en gránulos de desde 0,1 a 0,25 mm.

20 Ejemplo número 2.- Se llevó a cabo un ensayo continuo con los mismos reactivos y bajo las mismas condiciones que se especifican en el ejemplo 1, utilizando tres reactores que trabajaban, respectivamente, a 70°C, 25 70°C y 90°C. El tiempo de permanencia de la mezcla en cada uno de los reactores ascendía a 30 minutos. La solución acuosa de NaOH fué alimentada al primer reactor.

A la salida del segundo reactor, la mezcla contenía 1,5% de ADAS y 98,5% de NTAS. A la salida del tercer reactor, la mezcla estaba exenta de ADAS. El contenido

30
20-4-70

379724

379724



do de nitrilotriacetato de sodio monohidratado del produc
to seco era mayor de 98%. Las cantidades de los productos
implicados en la reacción y el color de la solución eran
iguales a los del Ejemplo 1. También en este caso había
5 un aumento de CN^- en solución igual a aproximadamente 32
ppm por cada ciclo. El CN^- procedía de la descomposición
del nitrilotriacetonitrilo.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Italia, el 20 de mayo de 1.969, bajo el N^o
10 17018A/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten
15 te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Un procedimiento continuo para la prepara-
ción de nitrilotriacetato de sodio en forma cristalizada,
por la hidrólisis de nitrilotriacetonitrilo con hidróxi-
do de sodio, caracterizado porque se suspende nitrilotria
20 cetonitrilo en las aguas madres recirculadas a una tempe-
ratura de 20 a 60°C; porque después de esto se añade a
la suspensión una solución acuosa de hidróxido de sodio
en la cantidad estequiométrica para la hidrólisis del ni-
25 trilotriacetonitrilo; porque luego la hidrólisis se lle-
va a cabo parcialmente a 65-75°C y después completamente

25

20-A-70

379724

30 JUN 1972



a 70-90°C, y porque el nitrilotriacetato de sodio es separado de las aguas madres, que después son recirculadas, conteniendo dichas aguas madres nitrilotriacetato de sodio e hidróxido de sodio, encontrándose éste último en cantidades comprendidas entre 20% y 30% de la cantidad estequiométrica con respecto al nitrilotriacetoneitrilo que ha de ser hidrolizado.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los cristales de nitrilotriacetato de sodio separados de las aguas madres son lavados con agua, y porque las aguas de lavado son añadidas a continuación a las aguas madres y son recirculadas con estas últimas.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el nitrilotriacetato de sodio es separado de las aguas madres a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C.

4.- Un procedimiento continuo para la preparación de nitrilotriacetato de sodio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

30 JUN. 1972

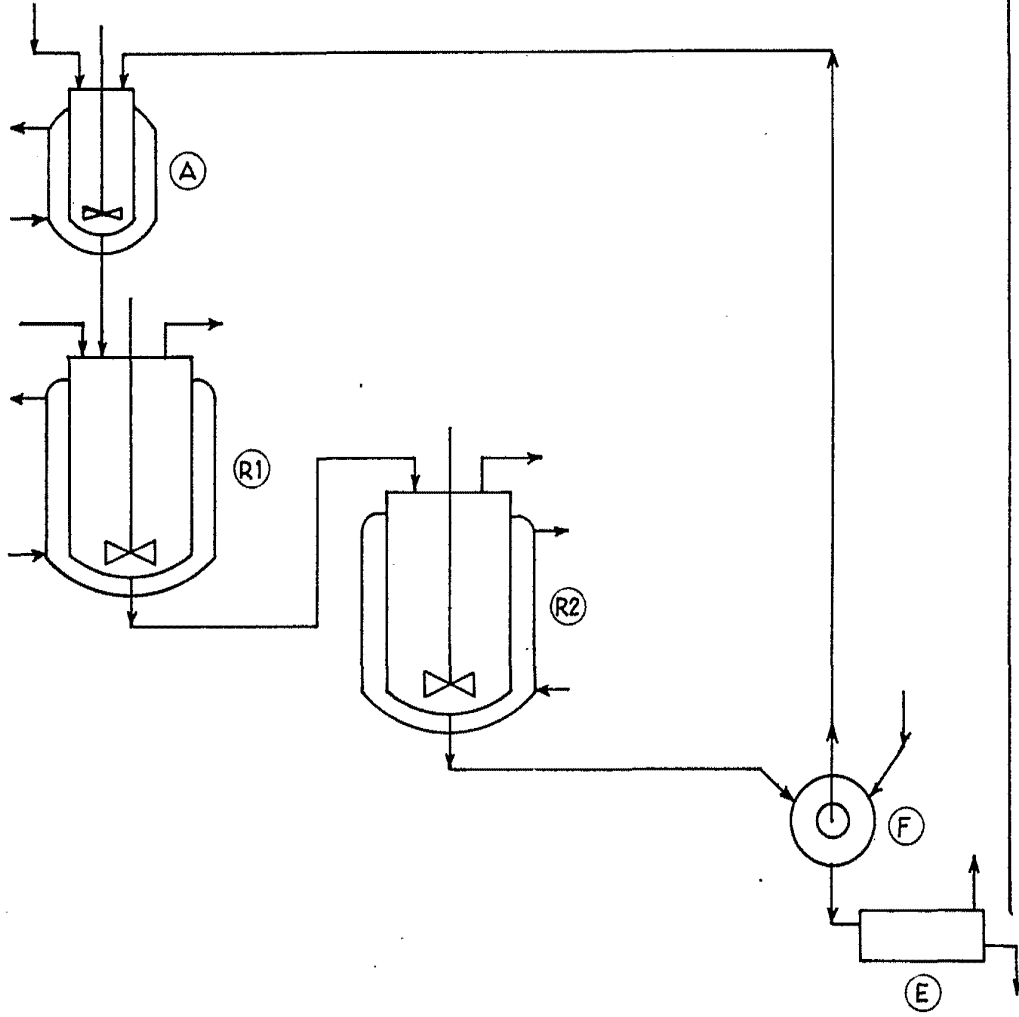
Alberto de Lizaso
Por Poder

244527



370

fig.1



Alberto de ...
Per Podar