

389995



389995

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:  
JOH. A. BENCKISER GmbH, Chemische Fabrik,  
de nacionalidad alemana domiciliada en Lud  
wigshafen, Jägerstrasse, (Alemania); por:  
"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PRE-  
PARACION CONTINUA DE ACIDOS AMINOALCOHI-  
LENFOSFONICOS".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento y a una ins-  
talación para la preparación continua de ácidos aminoalcohi-  
lenfosfónicos a partir de una amina o su clorhidrato, de un  
compuesto carbonílico y de un compuesto de fósforo trivalen-  
te.

5

Los ácidos aminoalcohilenfosfónicos son excelentes  
agentes formadores de complejos para metales polivalentes ta-  
les como por ejemplo calcio, magnesio, hierro, etc. Son añadi-  
dos sobre todo a agentes de limpieza líquidos, dado que son  
estables frente a la hidrólisis. Como los ácidos aminoalcohi-  
lenfosfónicos actúan incluso en cantidades inferiores a las

10

389995



estequiométricas, las llamadas cantidades de inoculación, han alcanzado en los últimos años una importancia cada vez mayor.

5 Para la preparación de los compuestos ya se conoce toda una serie de procedimientos. Así, los ácidos aminoalcoholfosfónicos son preparados por ejemplo, de acuerdo con la DAS alemana 1.214.229, por reacción de amina, de un compuesto carbonílico y de ácido fosforoso. Además, los compuestos se obtienen, de acuerdo con la patente británica 1.142.294, a partir de amina, de aldehído y de tricloruro de fósforo, en presencia de agua.

10 De acuerdo con estos procedimientos conocidos los ácidos aminoalcoholfosfónicos se obtienen de modo discontinuo. Se ha mostrado que tal modo de trabajo posee muchas desventajas, que son especialmente perturbadoras en la producción a gran escala. Así, por ejemplo, al añadir el tricloruro de fósforo aparece una reacción fuertemente exotérmica.

15 Dado que el tricloruro de fósforo posee un bajo punto de ebullición, es necesario por lo tanto mantener por refrigeración desde fuera la temperatura de la solución de reacción en 30 hasta 40°C, ya que de otro modo el tricloruro de fósforo es separado por destilación o es arrastrado por los gases de cloruro de hidrógeno que resultan en grandes cantidades durante la reacción, lo cual conduce a una disminución del rendimiento. A causa de la proporción de la superficie (superficie de refrigeración) al contenido del recipiente de agitación, que se hace cada vez más desfavorable según son mayores

389995



las cargas, al mantener la temperatura necesaria entre 30 y 40°C resultan tiempos de reacción desproporcionadamente largos, con lo cual el procedimiento se hace caro y antieconómico.

5                   Se ha encontrado ahora que se pueden evitar las desventajas citadas si los participantes en la reacción, introducidos simultáneamente de modo preferible en cantidades estequiométricas, se hacen reaccionar de modo continuo en al menos dos etapas conectadas en serie, eventualmente con evacuación de los gases que se forman, manteniéndose en la primera  
10                   etapa una temperatura de reacción entre 30 y 90°C, preferiblemente entre 40 y 60°C, y en la segunda etapa la temperatura de ebullición, y haciéndose reaccionar los participantes en la reacción en volúmenes tales que la reacción en la primera  
15                   etapa dura al menos 10 minutos y en la segunda etapa dura 30 hasta 120 minutos, preferiblemente 60 minutos, y después de esto se retira de modo continuo el producto.

                  Para la realización del procedimiento se utiliza una instalación que trabaja del siguiente modo:

20                   Con ayuda de una bomba dosificadora múltiple 1 con caudales suministrados ajustables separadamente, se alimentan las materias primas a través de las conducciones tubulares 2 y de la conducción de circuito cerrado 3 al lado de aspiración de la bomba de circulación 4, donde son mezcladas con solución de reacción ya formada y circulante y son bombeadas en  
25                   circuito a través de los intercambiadores de calor 5 con un tiempo de permanencia de al menos 10 minutos. Los intercambia

389995



dores de calor son regulados de tal modo que se mantiene una temperatura de 30 hasta 90°C, preferiblemente de 40 hasta 60°C. Los gases que resultan posiblemente durante la reacción (por ejemplo gas de cloruro de hidrógeno) son evacuados a través del refrigerador de reflujo 6 y son conducidos eventualmente a una torre de absorción, con el fin de ser eventualmente utilizados de nuevo. La mezcla de reacción así obtenida circula a través del rebosadero 7 de modo continuo a la conducción de circuito cerrado 8 hasta la bomba de circulación 9, allí es mezclada de nuevo con solución de reacción ya formada y circulante y es conducida a través de los intercambiadores de calor 10 con un tiempo de permanencia de 30 hasta 120 minutos, preferiblemente 60 minutos, los cuales intercambiadores están regulados de tal modo que la mezcla de reacción se encuentra bajo la temperatura de ebullición. Los gases eventualmente resultantes son evacuados a través del refrigerador de reflujo 11. A través del rebosadero 12 sale de modo continuo la solución que contiene ácido fosfónico. Después de enfriamiento de la solución se pueden recuperar de manera usual a partir de ella los ácidos aminoalcohilfosfónicos, por ejemplo por cristalización o también se puede emplear o tratar directamente en muchos casos la solución que contiene ácido fosfónico.

La ventaja del procedimiento continuo de acuerdo con el invento en comparación con la preparación discontinua estriba sobre todo en que no está presente en exceso ningún participante en la reacción durante la adición del otro, dado que todos los participantes en la reacción son incorporados simul-

389995



5 táneamente en las proporciones necesarias, a saber de tal modo que siempre pequeñas cantidades de los correspondientes participantes en la reacción son añadidas simultáneamente a una gran cantidad de solución de reacción circulante terminada. La preparación continua de acuerdo con el invento tiene lugar por consiguiente de modo continuo en un estado que se aproxima al del final de una reacción discontinua. De este modo la reacción exotérmica no influye de modo tan intenso y se pueden añadir los componentes con mayor rapidez. En muchos casos es  
10 ventajoso emplear la amina en forma de su clorhidrato. Para ello se puede utilizar el ácido clorhídrico evacuado a través de los refrigeradores de reflujo 6 y 11 en el caso de emplear por ejemplo tricloruro de fósforo. En calidad de amina se puede emplear amoníaco así como cualquier monoamina o poliamina  
15 primaria o secundaria, en calidad de compuesto carbonílico se puede utilizar cualquier aldehído o cualquier cetona, y en calidad de compuesto de fósforo trivalente se puede emplear un trihalogenuro de fósforo o ácido fosforoso.

20 Preferiblemente, por cada mol de amina se emplean tantos moles de ácido clorhídrico como átomos de nitrógeno hay en la amina, y por cada átomo de hidrógeno en el nitrógeno se emplean 1 mol de compuesto carbonílico y 1 mol de compuesto de fósforo, éste último eventualmente en exceso.

25 De acuerdo con el procedimiento es también posible que en lugar de los participantes en la reacción individuales se pueden emplear productos intermedios previamente mezclados. Así, por ejemplo, se pueden mezclar previamente la amina y el

389995



5 ácido clorhídrico, o el compuesto carbonílico y el compuesto de fósforo, o la amina, el ácido clorhídrico y el compuesto carbonílico. Para esto se utiliza convenientemente para cada mezclado previo un equipo similar a la instalación ya descri-  
ta, que consta de conducciones de introducción, una conduc-  
ción de circuito cerrado, una bomba de circulación e intercam-  
biadores de calor, y que está conectada con la bomba dosifica-  
dora múltiple. Los dispositivos necesarios según el número de  
10 los mezclados previos están dispuestos en la instalación mos-  
trada en los dibujos de tal modo que una o varias mezclas pre-  
vias pasan automáticamente en la proporción necesaria, convenien-  
temente por entrada libre en el lado de aspiración de la bom-  
ba de circulación 4. Cada uno de los mezclados previos puede  
15 tener lugar en este caso en márgenes de temperatura ajustables  
de modo diverso, alcanzándose el mantenimiento de determina-  
dos márgenes de temperatura mediante ajuste adecuado de los  
intercambiadores de calor.

Los intercambiadores de calor 5 pueden tener dife-  
rentes capacidades; en el caso de reacción menos exotérmica  
20 no se necesita a veces cargas con agente de refrigeración uno  
de los intercambiadores de calor 5, o éste puede ser reempla-  
zado también por una pieza tubular cuando el rendimiento del  
otro intercambiador de calor 5 es suficiente.

También es posible estructurar los intercambiadores  
de calor de tal modo que estos consistan en varias pequeñas  
25 unidades intercambiadores conectadas en serie.

Dado que el mantenimiento de un determinado margen

389995



de temperaturas se logra por regulación de la cantidad de agente de refrigeración o de agente de calefacción, a volúmenes establecidos de los aparatos con una determinada capacidad de intercambio de calor se fija el rendimiento de dosificación máximo y, por consiguiente, el tiempo de permanencia mínimo. Tomando en consideración este límite se puede escoger a deseo el rendimiento de dosificación manteniendo las proporciones estequiométricas establecidas para los participantes individuales en la reacción, si no se pasa por debajo del tiempo de permanencia mínimo, causado por la velocidad de reacción, de 10 minutos en la primera etapa y de 30 minutos en la segunda etapa. Si la reacción global se lleva a cabo mezclando previamente diferentes participantes en la reacción en varias etapas paralelas, los volúmenes de las etapas individuales con tiempos de permanencia iguales entre si pueden ser acomodados a los rendimientos de caudal, o con volúmenes iguales de aparatos pueden tomarse en consideración tiempos de permanencia más largos para etapas de reacción, con rendimientos de caudal menores, sin que se afecte la calidad del producto.

Una ventaja del procedimiento continuo de acuerdo con el invento en relación con la producción discontinua consiste también en que para la preparación de iguales cantidades de ácidos aminoalcohilfosfónicos uno puede contentarse con volúmenes esencialmente menores, de modo que es posible trabajar con aparatos de vidrio. Esto es especialmente importante, dado que las soluciones de reacción son fuertemente corrosivas, de manera que es pequeña la posibilidad de elección

389995



de materiales.

La diferencia de rendimientos de instalaciones de igual tamaño volumétrico la explica claramente el siguiente ejemplo de la práctica:

5                    En un recipiente con sistema de agitación esmalta  
do de 200 litros de contenido, que está rodeado por una en-  
volvente de refrigeración, pueden prepararse en aproximada-  
mente 10 horas 200 kg de una solución de ácido aminoalcohileno  
fosfónico. Una instalación continua, tal como se representa  
10 en los dibujos, hace posible a igualdad de volumen un rendi-  
miento horario de 120 kg de la misma solución de ácido amino-  
metileno fosfónico, por lo tanto un rendimiento seis veces ma-  
yor que en la producción discontinua. Una comparación de vo-  
lúmenes mayores haría evidente una superioridad todavía mayor  
15 de la preparación continua de acuerdo con el invento en com-  
paración con la producción discontinua.

Por lo demás, esta instalación continua posee tam-  
bién todas las otras ventajas conocidas de procedimientos con-  
tinuos en comparación con la preparación discontinua, tales  
20 como por ejemplo consumo uniforme de energía sin los máximos  
o puntas variables en cuanto al tiempo que se presentan en el  
caso de proceso discontinuo. Además, la instalación continua  
del presente invento puede ser automatizada con pequeño gas-  
to, proveyendo a la bomba de dosificación múltiple con una  
25 propulsión común y ajustando previamente la carrera de pistón  
de cada cuerpo de bomba individual en las proporciones nece-  
sarias. Dependiendo del rendimiento de dosificación de las ma

389995



terias primas, que se ha de escoger a cualquier magnitud deseada hasta la capacidad de la instalación, se regula el rendimiento de los intercambios de calor. A causa de las relaciones cuantitativas fijamente establecidas y de las relaciones de trabajo uniformes, la calidad del producto permanece inalteradamente buena.

Los siguientes ejemplos deben explicar el procedimiento de acuerdo con el invento, sin limitarlo de ningún modo.

10 EJEMPLO 1

En una instalación de 200 litros de capacidad, tal como se representa en los dibujos, se hacen reaccionar por hora 10,3 kg de dietiléntriamina, 35 kg de ácido clorhídrico al 35%, 55 kg de solución al 30% de formaldehído y 69 kg de tricloruro de fósforo. En la primera etapa se mantiene una temperatura de reacción de 50 hasta 60°C por regulación del agua de refrigeración, Después de un tiempo de permanencia medio de 60 minutos la mezcla de reacción circula de modo continuo a través del rebosadero 7 en la conducción de circuito cerrado 8 hacia la bomba de circulación 9. En la segunda etapa, con un tiempo de permanencia medio de 60 minutos, se mantiene de modo continuo a la temperatura de ebullición. También de modo continuo, se retiran a través de un refrigerador de producto 129,3 kg/hora de solución de ácido fosfónico. El gas de cloruro de hidrógeno que se desprende en la reacción (en total 40 kg/hora) es evacuado a través de los dos refrigerados de reflujo 6 y 11, y es recuperado como subproducto en forma de ácido clorhídrico al 35% de modo continuo en una columna de absorción. A partir de esta columna de absorción se introdu-

389995



5 ce continuamente en el aparato de reacción la cantidad de ácido clorhídrico necesaria para la formación del clorhidrato de amina. Referido al tricloruro de fósforo empleado, se han formado 80% en equivalentes de ácido dietilentriaminopentametilfosfónico. El ácido puede ser precipitado en forma sólida mediante metanol.

EJEMPLO 2

10 A través de dos cuerpos de bomba de la bomba dosificadora múltiple 1 se mezclan previamente bajo refrigeración a 40 hasta 50°C, de modo continuo, 10,3 kg/hora de dietilentriamina y 35 kg/hora de ácido clorhídrico al 35%, y este producto intermedio I, juntamente con un producto intermedio II preparado de modo continuo bajo refrigeración a 50 hasta 60°C a partir de 55 kg/hora de solución al 30% de formaldehído y 15 69 kg/hora de tricloruro de fósforo es introducido en la instalación de los dibujos, y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. Se obtienen por hora 129 kg de solución de ácido dietilentriaminopentametilfosfónico, que puede ser empleada o tratada directamente sin purificación.

20 EJEMPLO 3

8 kg/hora de etilándiamina, 33 kg/hora de ácido clorhídrico al 35% y 53 kg/hora de solución al 30% de formaldehído son mezclados previamente a 40 hasta 50°C de modo continuo mediante la bomba dosificadora múltiple 1, y la mezcla es introducida en la instalación de los dibujos de modo continuo 25

389995



junto con 73 kg/hora de tricloruro de fósforo, y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. Se obtienen por hora 123 kg de solución de ácido fosfónico. Eventualmente después de pequeña concentración de la solución de ácido fosfónico, se separa por cristalización, al enfriar, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico con un rendimiento de 65%. El resto del ácido etilendiaminopolimetilenfosfónico formado hasta en total 90% en equivalentes, que queda en las aguas madres, consiste aproximadamente por mitades en ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y en ácido etilendiaminotrimetilenfosfónico. Como subproducto resultan 126 kg/hora de ácido clorhídrico al 35%.

#### EJEMPLO 4

8 kg/hora de etiléndiamina, 33 kg/hora de ácido clorhídrico al 35% y 53 kg/hora de solución al 30% de formaldehído son mezclados previamente de modo continuo a 40 hasta 50°C igual que en el ejemplo 3, y a continuación son introducidos en la instalación de los dibujos junto con 63 kg/hora de una solución acuosa al 70% de ácido ortofosforoso, previamente calentada a 80°C.

Después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 60 minutos a 80 hasta 90°C en la etapa 1, se calienta la mezcla de reacción en la etapa 2 durante 1 hora de modo continuo a la temperatura de ebullición. El rendimiento de ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico cristalizado asciende a 55% del ácido formado según la teoría.

389995



- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5 1.- Procedimiento para la preparación continua de ácidos aminoalcohilfosfónicos a partir de una amina y/o su clorhidrato, de un compuesto carbonílico y de un compuesto de fósforo trivalente, caracterizado porque se hacen reaccionar continuamente los participantes en la reacción introducidos de modo simultáneo preferiblemente en cantidades estequiométricas, en al menos dos etapas conectadas en serie, eventual-  
10 mente con evacuación de los gases que se forman, manteniéndose en la primera etapa una temperatura de reacción entre 30 y 90°C, preferiblemente de 40 hasta 60°C y manteniéndose en la segunda etapa la temperatura de ebullición, y haciéndose reaccionar los participantes en la reacción en volúmenes tales que  
15 la reacción dura en la primera etapa al menos 10 minutos y en la segunda etapa 30 hasta 120 minutos, preferiblemente 60 minutos, y después de esto se retira de modo continuo el producto.

20 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en lugar de emplearse los participantes en la reacción individuales se emplean productos intermedios previamente mezclados.

25 3.- Instalación para la realización del procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque consiste en una bomba dosificadora múltiple para la introducción de los participantes en la reacción a través de las

ME

589995



1

5 conducciones tubulares en la conducción de circuito cerrado hacia el lado de aspiración de la bomba de circulación, desde los intercambiadores de calor desde el refrigerador de reflujo y del rebosadero, dentro de la conducción de circuito cerrado hacia el lado de aspiración de la bomba de circulación, desde los intercambiadores de calor con el rebosadero y el refrigerador de reflujo.

4.- "PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ACIDOS AMINOALCOHILENFOSFONICOS".

10 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

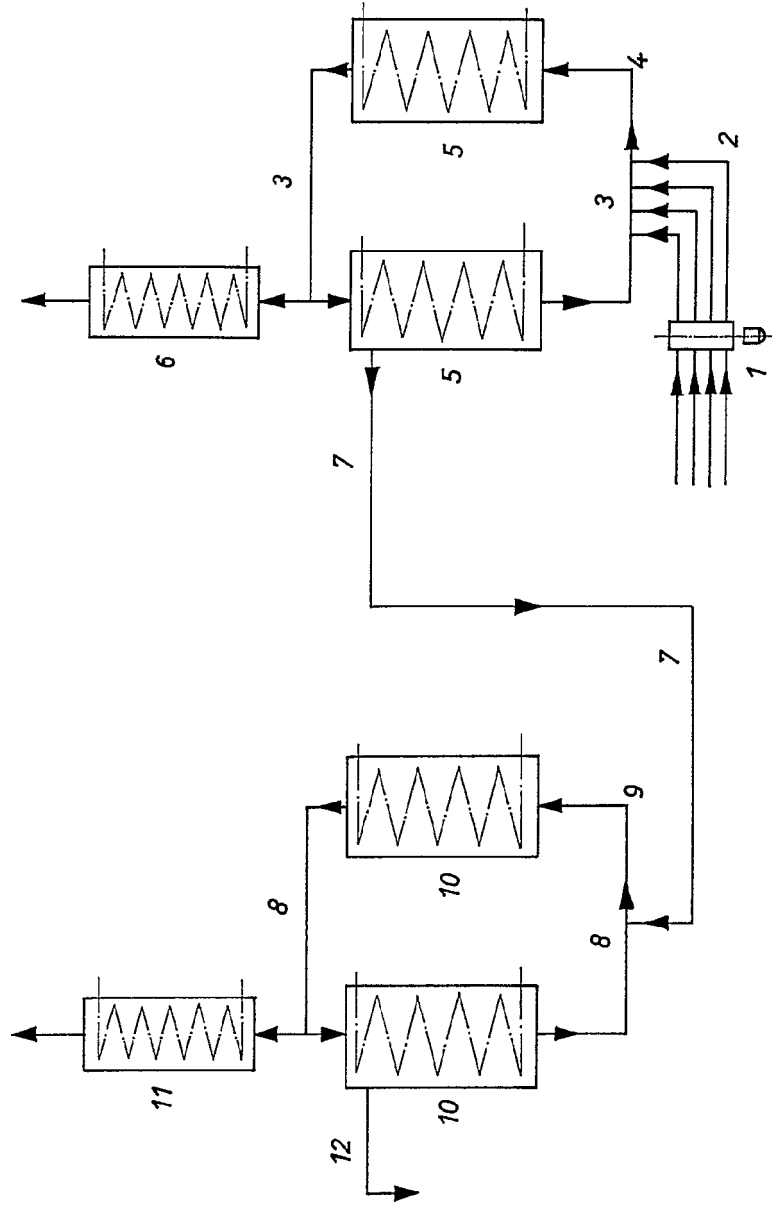
Madrid, 7 ABR. 1971

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P.P.

Mc


389995

389995

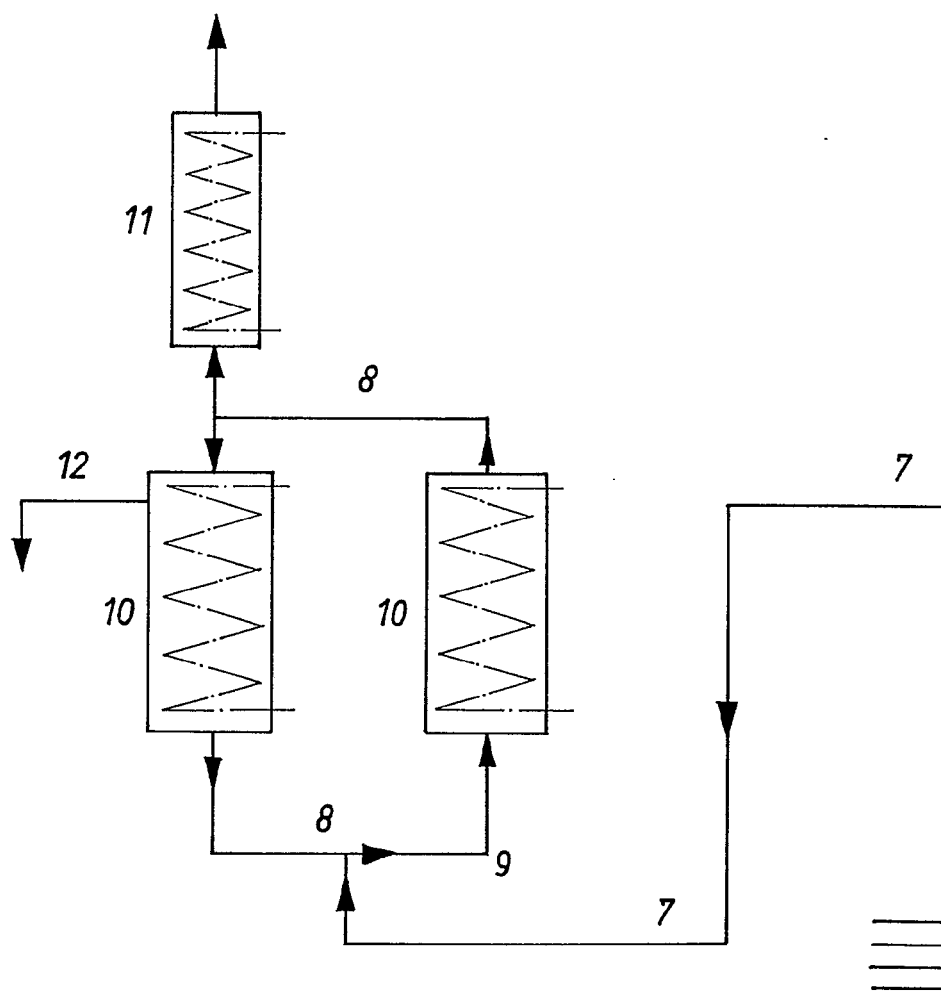


Deceba variabile

Madrid, 10 de mayo de 1961  
 CARLOS FERRELLER GARCERAN  
 S.P.



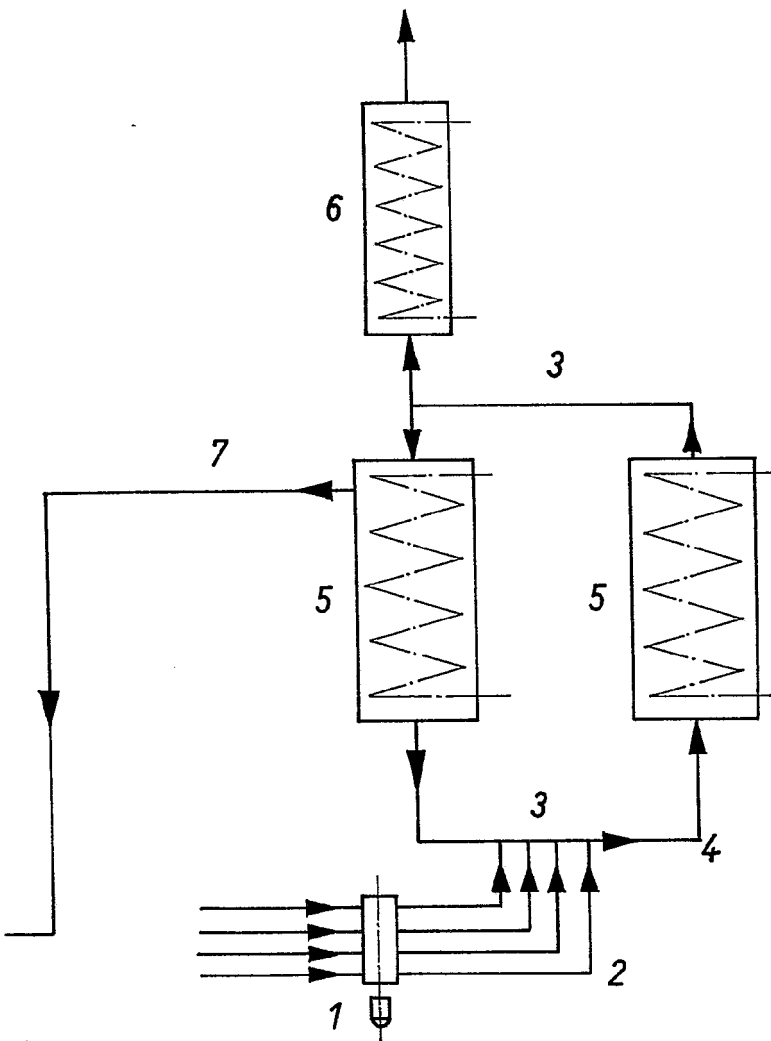
389995



Escala variable

389995

NOVA SIDA.



Madrid, 7 abril 1971

CARLOS FERNANDEZ CADELAS  
P.P.