



| | |
|-----------------------|------------------------|
| Int. Cl.: <u>C07C</u> | SECCION TECNICA |
| | CLASIFICACION I. P. C. |
| | CLASE _____ |
| | SUBCLASE _____ |

402913

MEMORIA DESCRIPTIVA
de un Certificado de 1ª Adición a nombre
de: KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de na-
cionalidad alemana, domiciliada en
Knapsack bei Köln, (ALEMANIA); por: "MEJ-
RAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PA-
TENTE PRINCIPAL N° 390.692 SOBRE PROCE-
DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITRILO-
TRiacetonitrilo".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a mejoras adicionales en el pro-
cedimiento de la solicitud de patente número 390.692, en el que
en un modo de procedimiento especialmente continuo se prepara
nitrilotriacetoni-trilo por reacción de una sal de amonio con
5 formaldehído y ácido cianhídrico en medio ácido.

En la solicitud de patente número 390.692 se descri-
be un procedimiento para la preparación de nitrilotriacetoni-tri-
lo por reacción de una sal de amoníaco y un ácido no oxidante
con formaldehído y cianuro de hidrógeno en fase ácida acuosa a
10 temperatura elevada y por separación de la mezcla de reacción



402913

una vez terminada la reacción, con recuperación de nitrilotriacetonitrilo cristalino por un lado y de una fase ácida acuosa en forma de aguas madres por otro lado, el cual está caracterizado porque se hace reaccionar el producto de reacción de una solución acuosa de sal de amonio con una solución acuosa de formaldehido, manteniéndose una proporción de la sal de amonio al formaldehido mayor de 1:6, con una solución acuosa de cianuro de hidrógeno en la proporción estequiométrica, referido al contenido de formaldehido de producto de reacción primario.

5

10

15

20

25

El procedimiento es especialmente apropiado para la preparación continua de nitrilotriacetonitrilo. Para ello, en un reactor previo se introducen de modo continuo soluciones acuosas de la sal de amonio y del formaldehido, estando presente la sal de amonio con relación al formaldehido en un exceso de 5 a 40% por encima de la cantidad estequiométrica, y se hacen reaccionar, bajo buen mezclado a fondo, los componentes a una temperatura de aproximadamente 50-110°C así como con un tiempo de permanencia en el reactor de aproximadamente 2 segundos hasta 4 minutos, después de lo cual la mezcla de reacción obtenida se hace reaccionar en el transcurso de al menos 3 minutos en un reactor conectado en serie a continuación con una cantidad estequiométrica de cianuro de hidrógeno en fase ácida acuosa bajo una presión de 3 a 25 atmósferas manométricas y una temperatura suficiente para la licuación del nitrilotriacetonitrilo resultante, y a partir de la mezcla de reacción de la reacción ulterior se precipite nitrilotriacetonitrilo por enfriamiento y expansión hasta la presión atmosférica y se le separa de



18 MAR 1972

402913

la fase acuosa.

De acuerdo con una forma de realización preferida de este procedimiento se emplea una solución acuosa casi saturada de sal de amonio así como una solución acuosa de formaldehido
5 exenta de metanol, aproximadamente al 20 hasta 55% en peso, pudiendo ascender el exceso por encima de la cantidad estequiométrica de la sal de amonio, por ejemplo, a aproximadamente 15-20%. En calidad de sales de amonio son apropiadas especialmente las de ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico. Un
10 transcurso del procedimiento, especialmente satisfactorio en lo que se refiere a la formación de subproductos, se garantiza si en el reactor previo la temperatura de reacción es de aproximadamente 60-70°C y el tiempo de permanencia de los componentes de reacción en este reactor asciende a aproximadamente 1-2 minutos.

15 La reacción en el reactor conectado en serie a continuación se lleva a cabo preferiblemente con cianuro de hidrógeno líquido o con una solución acuosa al menos a aproximadamente 40% en peso, siendo conveniente mantener en el reactor una presión de aproximadamente 10-15 atmósferas manométricas y una temperatura de aproximadamente 90-110°C. El tiempo de permanencia
20 de la mezcla de reacción en el reactor conectado en serie a continuación no es tan crítico, en lo que se refiere a la formación de subproductos, como en el reactor previo, pero también en este caso con tiempos de permanencia innecesariamente largos aparece en grado creciente una coloración indeseable de la mezcla
25 de reacción de amarillo hasta pardo. Con el fin de evitar esto, se propone un tiempo de permanencia de aproximadamente 3-20 mi-

402913 16



nutos, especialmente de 6-10 minutos.

Para la recuperación del nitrilotriacetónitrilo, la mezcla de reacción, tras terminarse la reacción, es retirada del reactor conectado en serie e continuación, y al mismo tiempo que se efectúa la expansión hasta la presión atmosférica se enfría rápidamente por medio de refrigeración a una temperatura de aproximadamente 20-30°C, precipitando el nitrilo desde la mezcla de reacción. La separación del nitrilo puede efectuarse por filtración o centrifugación de la mezcla de reacción, después de lo cual el nitrilo es eventualmente separado por lavado con agua y secado.

Otra característica del procedimiento de la solicitud de patente 390.692 consiste en que la porción en exceso de la sal de amonio empleada así como el ácido que se ha puesto en libertad durante el proceso son recuperados después de la transformación en sus sales de amonio y son introducidos nuevamente en el reactor previo. Para la recuperación de la sal de amonio en exceso incorporada con los productos de partida en el proceso de reacción así como del ácido puesto en libertad durante el proceso en forma de su sal de amonio, la fase acuosa liberada de nitrilotriacetónitrilo es mezclada con una cantidad volumétrica aproximadamente igual de una solución acuosa saturada de sal de amonio correspondiente al producto de partida, y a partir de la mezcla obtenida se evapora en vacío aproximadamente la misma cantidad volumétrica de agua que se incorpora con los productos de partida en el proceso de reacción y que se forma en éste último como agua de reacción. El residuo de evaporación

402913



ácido, líquido, es ajustado con amoníaco a un valor de pH de como máximo 6, especialmente de 3-5, y a partir del residuo de evaporación se separa la sal de amonio que se deposita y ésta última, después de preparación de una correspondiente solución acuosa, es introducida de nuevo en el reactor previo. A partir del residuo de evaporación acuoso, liberado de sal de amonio sólida, se separan los subproductos oleosos formados durante la reacción y la porción acuosa restante, juntamente con aguas madres de nueva aportación liberadas de nitrilotriacetonitrilo, se introduce en el evaporador.

En calidad de reactores especialmente apropiados para el procedimiento antes citado se han acreditado para la realización de la reacción previa y de la reacción ulterior serpentines tubulares, tubos o intercambiadores de calor de placas a base de acero al cromo-níquel, aleaciones de níquel-molibdeno o acero esmaltado con determinadas dimensiones.

El presente invento constituye ahora una forma de realización simplificada del procedimiento de la solicitud principal, que aporta consigo un ahorro de energía y, por consiguiente, hace posible una preparación más económica y rentable del producto del procedimiento.

El procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de nitrilotriacetonitrilo por reacción de una sal de amoníaco y un ácido no oxidante con formaldehído y cianuro de hidrógeno en fase ácida acuosa a temperatura elevada y por separación de la mezcla de reacción una vez terminada la reacción, con recuperación de nitrilotriacetonitrilo cristalino por

402913

18



5 un lado y de una fase ácida acuosa en forma de aguas madres por otro lado, siendo hecho reaccionar el producto de reacción de una solución acuosa de sal de amonio con una solución acuosa de formaldehído en una proporción molar mayor de 1:6 con cantidades estequiométricas de una solución acuosa de cianuro de hidrógeno, referido al contenido de formaldehído del producto de reacción primario, de acuerdo con la solicitud de patente 390.692, consiste en que para la recuperación del ácido y de la sal de amonio en exceso incorporada con los productos de partida en el proceso de reacción, la fase ácida acuosa o las aguas madres liberadas de nitrilotriacetoni-trilo se introducen en un evaporador, y en que se evapora aproximadamente 50 hasta 75% en peso del agua contenida en las aguas madres, se ajusta el residuo de evaporación ácido líquido, con amoníaco, a un valor de pH de como máximo 6, se separan los subproductos oleosos que eventualmente se depositan en este caso y las aguas madres saturadas con sal de amonio se introducen de nuevo en el reactor previo.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida del procedimiento del invento se evapora aproximadamente 70% en peso del agua contenida en las aguas madres. Además de ello, se ha mostrado como conveniente ajustar el residuo de evaporación a un valor de pH de 3-4 por adición de amoníaco. Las aguas madres saturadas con sal de amonio tienen en general un contenido de sal de amonio de aproximadamente 30-35% en peso.

20 El modo de trabajo de acuerdo con el invento constituye, en relación con el procedimiento de la solicitud de patente número 390.692, no sólo una forma de realización simplificada

402913



sino que también ofrece una ventaja económica no despreciable. Esta última consiste por un lado en el ahorro de aparatos y por otro lado en la supresión de la conducción en circuito cerrado de la solución saturada de sal de amonio, lo cual se exterioriza en un ahorro de energía. El producto del procedimiento que resulta de acuerdo con el invento no se encuentra, en lo que se refiere a su grado de pureza, detrás del producto del procedimiento de la solicitud de patente 390.692, dado que a pesar de haberse simplificado el modo de procedimiento no se renuncia a la separación de subproductos oleosos indeseables.

Una forma de realización ilustrativa del procedimiento del invento se representa en el organigrama anejo y se explica en lo que sigue:

En el reactor previo 1, rodeado con envolvente de caldeo y consistente por ejemplo en serpentinas tubulares, se introducen continuamente a través de la conducción 2 una solución acuosa de sulfato de amonio y a través de la conducción 3 una solución acuosa de formaldehído, y después de efectuarse un buen mezclado a fondo se hacen reaccionar a una temperatura de aproximadamente 50-110°C y con un tiempo de permanencia en el reactor de desde aproximadamente 2 segundos hasta 4 minutos. La mezcla de reacción del reactor previo 1 pasa luego a través de la conducción 4 al reactor 5 conectado en serie a continuación, en el cual, bajo buen mezclado a fondo de los componentes de reacción, tiene lugar la reacción con cianuro de hidrógeno en fase ácida acuosa bajo una presión de 3 a 25 atmósferas manométricas y a una temperatura suficiente para la

402913



licuación del nitrilotriacetonitrilo resultante en el transcur
so de al menos 3 minutos. El cianuro de hidrógeno es introdu-
cido a través de la conducción 6 en el reactor 5, que en cuanto
a su configuración se asemeja al reactor 1. La recuperación
5 del nitrilotriacetonitrilo a partir de la mezcla de reacción
retirada del reactor 5 a través de la conducción 7 se efectúa
en primer lugar expandiendo hasta la presión atmosférica y en-
friando la mezcla de reacción en el cristalizador 8, precipi-
tando el nitrilo desde la fase acuosa, y separando a continua-
10 ción el precipitado en el aparato 9, que está unido con el
cristalizador 8 a través de la conducción 10, por medio de fil-
tración o centrifugación. El nitrilo es retirado a través de
la conducción 11. Las aguas madres acuosas que resultan en el
separador 9 contienen, además de sulfato de amonio en exceso,
15 el ácido sulfúrico que resulta durante la reacción así como
pequeñas cantidades de subproductos orgánicos. Para la recupe-
ración del ácido sulfúrico así como del sulfato de amonio en
exceso, las aguas madres son introducidas en el evaporador 13
a través de la conducción 12 y se evapora en vacío una canti-
20 dad de agua tal que después de la neutralización del concentra-
do con amoníaco, que se ha de efectuar posteriormente, resul-
ta una solución de sulfato de amonio casi saturada. La cantidad
de agua que se ha de evaporar asciende a aproximadamente 50-
75% en peso de la cantidad de agua total incorporada con los
25 productos de partida durante el proceso de reacción y formada
en éste último como agua de reacción. El agua que se evapora es
retirada a través de la parte superior del evaporador 13 y es

402913



evacuada a través de la conducción 15. El residuo de evaporación ácido, líquido, pasa a través de la conducción 14 al recipiente de neutralización 17. A través de la conducción 16 se pueden reponer eventualmente pequeñas pérdidas de ácido sulfúrico. En el recipiente de neutralización 17, por adición de amoníaco a través de la conducción 18, se ajusta el concentrado ácido a un valor de pH de como máximo 6. En este caso el ácido sulfúrico es transformado en sulfato de amonio, separándose al mismo tiempo, en pequeña cantidad, una fase oleosa. La separación se efectúa sólo después de efectuarse varias conducciones en circuito cerrado cuando se ha producido una saturación de la solución concentrada de sulfato de amonio con subproductos orgánicos. En este caso se establece una concentración de sulfato de amonio de 33 a 35% en peso. La solución de sulfato de amonio que sale del recipiente de neutralización 17 es conducida a través de la conducción 19 al separador 20. Del separador 20 se retiran los subproductos separados a través de la conducción 21, mientras que la solución de sulfato de amonio liberada de componentes oleosos es introducida a través de la conducción 22 en el recipiente intermedio 23, desde el cual, según las necesidades, penetra a través de la conducción 2 de nuevo en el reactor previo 1.

EJEMPLO

Se introdujeron en el reactor previo 1, 27 kg por hora de una solución acuosa al 30% en peso de formalina a través de la conducción 3 y 20 kg por hora de una solución acuosa al



402913

1972

34,5% en peso de sulfato de amonio a partir del recipiente 23 a través de la conducción 2. La proporción molar entre formaldehido y sulfato de amonio era de 3:0,58. La temperatura en el reactor previo 1 era de 60°C y la presión era de aproximadamente 12 atmósferas manométricas. El reactor previo consistía en un serpentín tubular calentado con un diámetro de 15 mm, una longitud de 7,7 m y un volumen de 1,36 litros. Para la reacción de los componentes de partida se mantuvo en el reactor previo 1 un tiempo de permanencia de aproximadamente 2 minutos. La mezcla de reacción que salía del reactor previo 1 era mezclada con 8,1 kg por hora de una solución acuosa al 90% en peso de cianuro de hidrógeno y la mezcla era conducida luego a través del reactor 5 conectado en serie a continuación.

El reactor 5 consistía también en un serpentín tubular susceptible de ser calentado con un diámetro de 15 mm, una longitud de 38,5 m y un volumen de 6,8 litros. La temperatura en el reactor era de 100°C y la presión era de aproximadamente 10 atmósferas manométricas. En la mezcla de reacción se presentaban cianuro de hidrógeno y formaldehido en la proporción molar de 1:1. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor 5 era de aproximadamente 8 minutos. Una vez terminada la reacción, se introdujo la mezcla de reacción caliente procedente del reactor 5, después de previa expansión, en el cristalizador 8 enfriado con agua, equipado con dispositivo de agitación, en el cual se había dispuesto previamente una papi-lla o masa cristalina procedente del proceso continuo, precipitando el nitrilotriacetoni-trilo- denominado en lo que sigue NTN -

40291318



en forma de producto cristalizado fino. En el subsiguiente separador 9 se centrifugó la papilla o masa que contenía nitrilo. El nitrilo cristalino obtenido puede a continuación, dependiendo del grado de pureza deseado, ser lavado con agua y eventualmente secado. Las aguas madres que salían del separador 9, en cantidad de aproximadamente 43-44 kg/hora, fueron introducidas en el evaporador de circulación 13. En éste último se evaporaron a 55-60°C y 120-150 Torr aproximadamente 24-25 kg de agua por hora. Esta cantidad corresponde a aproximadamente 70% en peso del agua total introducida en el proceso con las soluciones de partida, incluida el agua formada durante la reacción para preparar NTN. Las aguas madres con ácido sulfúrico que salían del evaporador 13 fueron ajustadas en el recipiente de neutralización 17 enfriado con agua, con amoníaco gaseoso, bajo agitación, a un valor de pH de 3-4, separándose en pequeña cantidad una fase oleosa coloreada de pardo oscuro, la cual fue separada en el separador 20 conectado en serie a continuación de la conducción acuosa de sulfato de amonio. Esta última fue introducida de nuevo en el reactor previo 1 a través del recipiente intermedio 23. El aceite, que resultaba en una cantidad de aproximadamente 0,6 - 0,8 kg/hora, fue destruido.

Con un grado de transformación de 98% se obtuvieron 11,0 - 11,16 kg por hora de NTN. El rendimiento de NTN era por consiguiente de 91,2 - 92,5%, referido a la cantidad empleada de HCN o de CH₂O, o de 93,1 - 94,5% referido al cianuro de hidrógeno o al formaldehído reaccionados. El NTN tenía un punto de fusión de 128°C y el espectro de RMN-H de una solución al 10%

402913



de NTN en nitrometano no indicó ninguna impureza.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 390.692 sobre procedimiento para la preparación de nitrilotriacetónitrilo por reacción de una sal de amoníaco y un ácido no oxidante con formaldehído y cianuro de hidrógeno en fase ácida acuosa a temperatura elevada y por separación de la mezcla de reacción una vez terminada la reacción, con recuperación de nitrilotriacetónitrilo cristalino por un lado y de una fase ácida acuosa en forma de aguas madres por otro lado, siendo hecho reaccionar el producto de reacción de una solución acuosa de sal de amonio con una solución acuosa de formaldehído en una proporción molar mayor de 1:6 con cantidades estequiométricas de una solución acuosa de cianuro de hidrógeno, referido al contenido de formaldehído del producto de reacción primario, de acuerdo con la solicitud de patente número 390.692, caracterizadas porque para la recuperación del ácido y de la sal de amonio en exceso incorporada con los productos de partida en el proceso de reacción, la fase ácida acuosa, o aguas madres, liberadas de nitrilotriacetónitrilo son introducidas en un evaporador, y se evapora aproximadamente 50 a 75% en peso del agua contenida en las aguas madres, se ajusta el residuo de evaporación ácido, líquido, con amoníaco, a un valor de pH de como máximo 6, se separan los subproductos oleosos que eventualmente se depositan en este caso y las aguas madres saturadas con sal de amonio se in-

10
15
20
25

402913



roducen de nuevo en el reactor previo.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se evapora 70% en peso del agua contenida en las aguas madres.

5 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque se ajusta el residuo de evaporación a un valor de pH de 3 - 4.

10 4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque las aguas madres saturadas con sal de amonio contienen aproximadamente 30 - 35% en peso de sal de amonio.

5.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 390.692 SOBRE PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITRILOTRIACETONITRILO".

15 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.

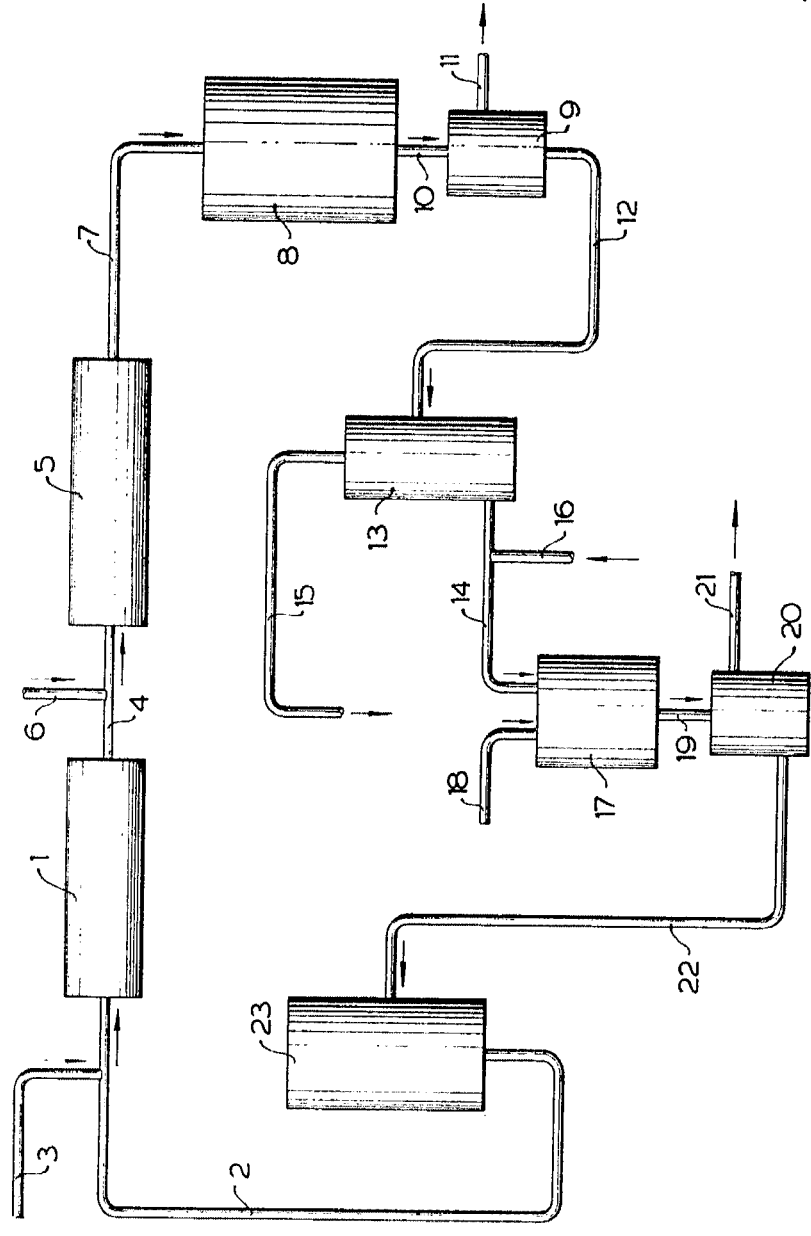
Madrid, 18 MAY 1972

CARLOS FERRER CANDELAS
P/P.

18 MAY 1972

402913

402913

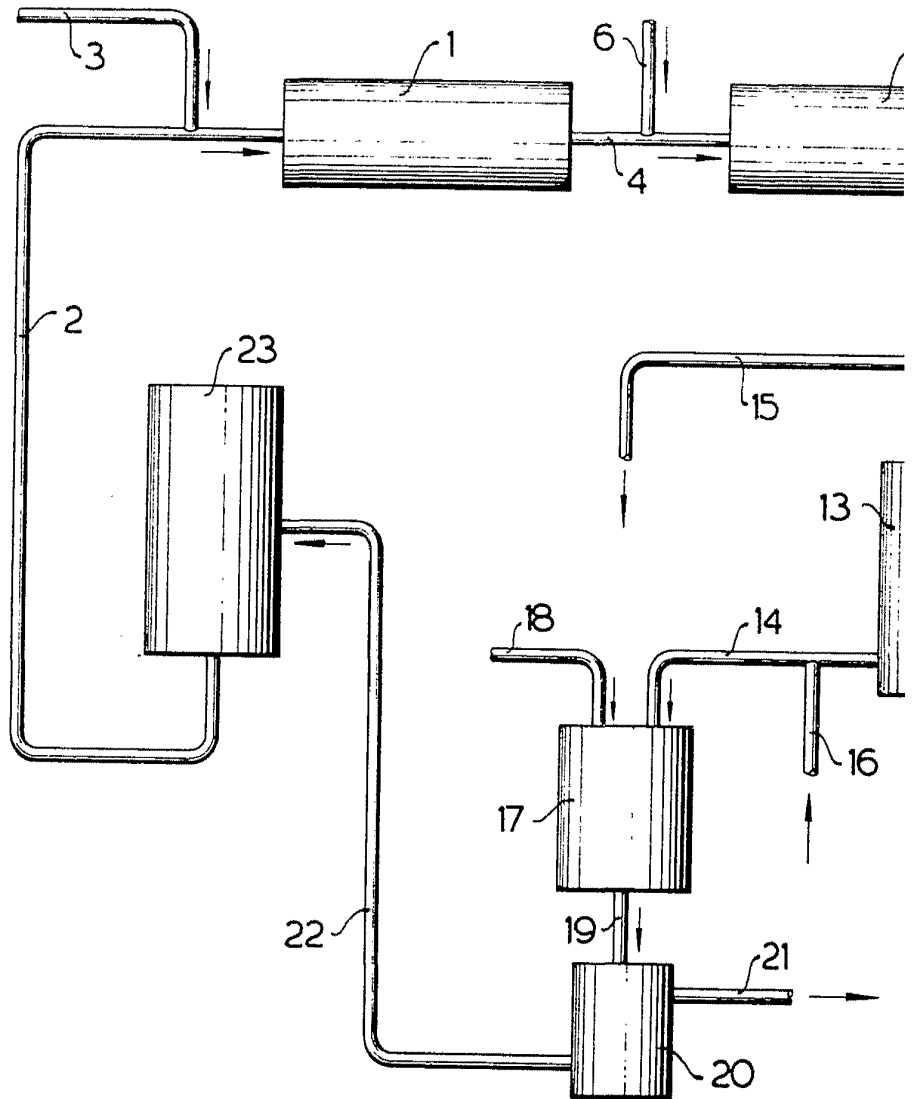


Escala variable

Madrid, 18 Mayo 1972

CARLOS FERRELLER
 PABLO FERNANDEZ
 P. R.

'402913



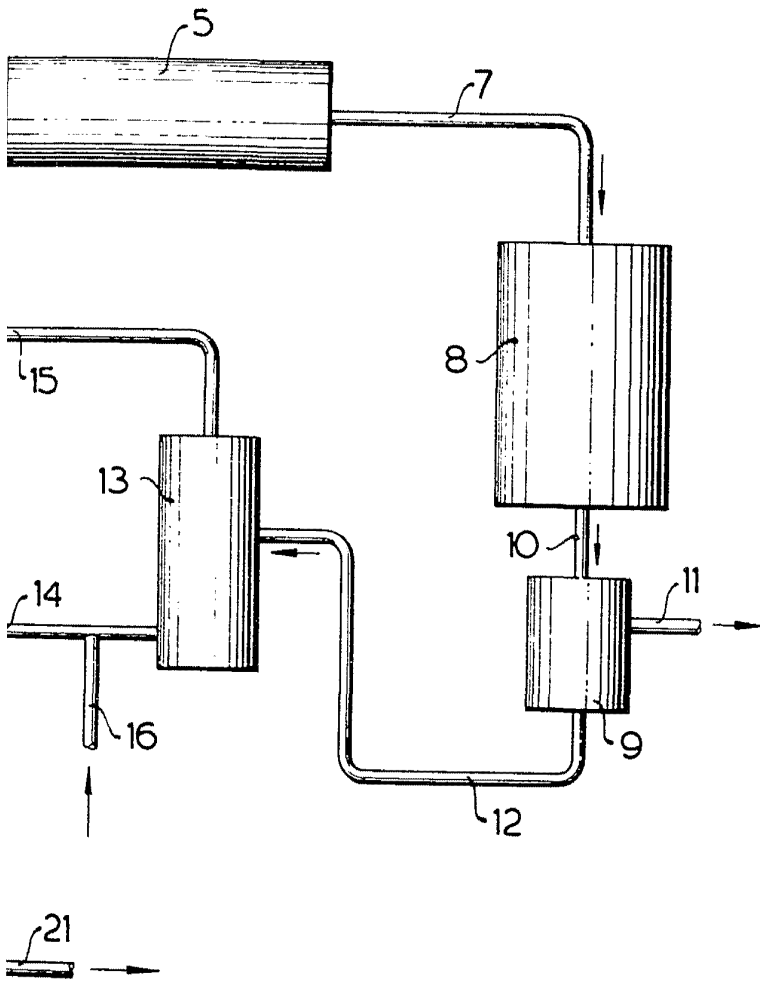
Escala variable



HOJA UNICA.

18 MAY 1972

402913



10

Madrid, 18 Mayo 1972

CARLOS FERNANDEZ MANDELAS
P. P.