



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900486700
Data Deposito	21/12/1995
Data Pubblicazione	21/06/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI N-FOSFONOMETILGLICINA E/O SUOI SALI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Procedimento per la produzione di N-fosfonometilglicina e/o suoi sali"

Di: Graziello DONADELLO, nazionalità italiana, Via
Aldo Moro, 9, 36078 Valdagno (Vicenza)

Inventore designato: il richiedente

Depositata il: 21 dicembre 1995

TO 95A001034

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di N-fosfonometilglicina (nel seguito N-PMG) e/o suoi sali mediante ossidazione catalitica di acido fosfonometiliminodiacetico (nel seguito PMIDA) e/o suoi sali.

Tra i numerosi processi di produzione della N-PMG, il processo di ossidazione catalitica di PMIDA presenta indubbiamente un rilevante interesse dal punto di vista economico e commerciale. Secondo tale processo, l'acido PMIDA, posto in soluzione o in sospensione in veicolo generalmente acquoso, è fatto reagire con un agente ossidante, quale in particolare aria, ossigeno o acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore ossidante in fase omogenea o eterogenea; la reazione globale decorre con formazione di N-PMG, anidride carbonica e formaldeide. La reazione procede in modo analogo, usando sali di PMIDA, quali

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

in particolare sali di metalli alcalini o di basi organiche, in particolare di isopropilammina.

Come catalizzatori ossidanti sono impiegati principalmente catalizzatori a base di carbone, sali di molibdeno e vanadio e catalizzatori a base di metalli nobili, quali platino, rodio e palladio, essendo inteso che i catalizzatori a base di carbone sono i più vantaggiosi in termini economici.

E' noto che sia l'acido PMIDA sia la N-PMG sono poco solubili in acqua (circa 1% a temperatura ambiente e 4% a 100°C il primo e circa 1,5% a temperatura ambiente e circa 8-10% a 100°C la seconda). I sali sia di metalli alcalini sia di basi organiche sono invece molto solubili in acqua. In particolare, il sale di isopropilammina della N-PMG è solubile in acqua a concentrazione superiore al 65% (mentre i formulati commerciali più usati hanno una concentrazione del 41% circa).

E' evidente che i procedimenti più economici saranno quelli che prevedono l'impiego di agenti ossidanti poco costosi, quali l'aria compressa o l'ossigeno, catalizzatori a base di carbone o sali di molibdeno e vanadio e miscele di ossidazione più concentrate per minimizzare i costi di energia per l'isolamento della N-PMG o dei suoi sali.

La formaldeide che si forma nella reazione di ossidazione, costituisce un sottoprodotto indesiderato che deve essere rimosso dal prodotto di reazione per fornire prodotti commerciali che ne siano praticamente esenti; la formaldeide è tossica ed è inclusa nella lista dei sospetti cancerogeni nel "Sub-file of the NIOSH Toxic Substances List".

Solo con i catalizzatori a base di platino è possibile convertire la formaldeide parzialmente ad acido formico.

Nei procedimenti noti, la formaldeide è generalmente rimossa per distillazione; tuttavia, nella distillazione di soluzioni acquose contenenti formaldeide, solo una piccola parte passa nel vapore, mentre la maggior parte rimane e quindi si concentra nella fase liquida; per questo motivo, è possibile allontanare la formaldeide in fase vapore solo operando sotto pressione (ad esempio 0,4 MPa) e quindi ad elevata temperatura ($T > 155^{\circ}\text{C}$).

E' inoltre noto che la formaldeide reagisce con tutte le funzioni azotate contenenti almeno un idrogeno per dare svariati composti in qualsiasi condizione di pH, da temperatura ambiente a temperature elevate in funzione del tipo di reazione, della velocità di reazione, della concentrazione della for-

maldeide, del tipo di reagenti, del pH e della temperatura. La rimozione della formaldeide per distillazione sotto pressione e ad elevata temperatura da soluzioni contenenti N-PMG, favorisce dunque le reazioni secondarie, portando ad una sostanziale riduzione della resa globale del processo in N-PMG.

Nel brevetto statunitense n.3.950.402 è descritto un procedimento per produrre N-PMG formando una miscela di acqua, PMIDA (circa 5-6%) ed un catalizzatore di metallo nobile supportato su carbone usando aria e/o ossigeno come ossidante. Le rese (cfr. esempio 9) sono elevate, ma le soluzioni sono molto diluite (circa 4% di N-PMG) e quindi l'energia richiesta per l'isolamento del prodotto desiderato, nonché l'incidenza del catalizzatore sono molto elevate.

Nel brevetto statunitense n.3.969.398 è descritto un procedimento analogo (cfr. esempio 8), in cui si utilizza come catalizzatore solo carbone su una miscela contenente il 4,3% di PMIDA in acqua. In entrambe i casi non è indicata la temperatura di evaporazione (o pressione residua) per evitare o limitare le reazioni secondarie ed i sottoprodotti causati dalla formaldeide.

Nel brevetto europeo EP-A-0 194 445 è descritto

un procedimento, in cui si può operare con miscele di PMIDA/acqua in rapporto fino a 50:50, ma in pratica con miscele 20:100 (16,6% di PMIDA) in presenza di carbone e con ossigeno come ossidante. Per recuperare e re-impiegare il catalizzatore, questo deve essere lavato con acqua calda fino a portare in soluzione tutta la N-PMG prodotta, ottenendo di fatto una miscela libera del catalizzatore con non più del 10% di N-PMG. Anche in questo caso, pur potendo operare con apparecchi di reazione più piccoli, rimangono inalterati i problemi relativi ai costi energetici per l'isolamento del prodotto e le reazioni secondarie durante la concentrazione della miscela di reazione.

Il brevetto statunitense n.4.147.719 descrive un procedimento a partire da un sale solubile (di sodio o di isopropilammina) di PMIDA, in modo da operare in soluzione ed in ambiente concentrato; come ossidante si impiega ossigeno e come catalizzatore platino supportato su carbone.

Usando 100 g di acqua, 12 g di PMIDA e 1 g di catalizzatore si ha una resa di reazione del 98% e la formaldeide raggiunge il 30% del teorico (esperimento E); aumentando la quantità di PMIDA a 18 g ed il catalizzatore a 2 g, la resa scende al 94% con il

16% rispetto al teorico di formaldeide (esperimento F); con 22,5 g di PMIDA e 3 g di catalizzatore, la resa scende al 92% con il 12% rispetto di teorico di formaldeide (esperimento G); con 27 g di PMIDA e 3 g di catalizzatore, la resa di reazione scende addirittura al 89% con il 10% del teorico di formaldeide (esperimento H).

All'aumentare della concentrazione di PMIDA, si formano anche sottoprodotti che poi rimarranno nella soluzione concentrata. Usando solo carbone come catalizzatore, è necessario utilizzare non più di 6 g di PMIDA per 100 ml di acqua per avere una resa di reazione del 97% con una quantità di formaldeide pari al 100% del teorico (esperimento W), mentre usando 12 g di PMIDA o rimangono grandi quantità di prodotto di partenza, oppure la resa scende al 67%.

Pertanto, anche nel caso dei sali, bisogna operare in soluzione diluita e con elevate quantità di catalizzatore (almeno il 10% rispetto al PMIDA) con un elevato dispendio di energia nella concentrazione del prodotto ed un'elevata incidenza del catalizzatore che è soggetto ad un rapido avvelenamento e con la difficoltà di allontanamento della formaldeide.

Il brevetto statunitense n.3.954.848 descrive un procedimento per la preparazione di N-PMG, in cui

PMIDA è mescolato con acido solforico e fatto reagire con acqua ossigenata a temperatura superiore a 70°C. Sono necessarie almeno 2 moli di acqua ossigenata per ogni mole di PMIDA, la resa è bassa (circa 80%) ed il trattamento del refluo è molto oneroso.

Il brevetto ungherese n.187.347 descrive un procedimento simile al precedente, usando però al posto dell'acido solforico catalizzatori a base di molibdeno, argento, ferro, stagno, piombo e vanadio. La quantità di acqua ossigenata è sempre di almeno 2 moli per mole di PMIDA e la temperatura è da 80 a 100°C e oltre e la resa rimane più o meno eguale.

I brevetti statunitensi n.5.047.579 e n. 5.095.140 descrivono un procedimento di ossidazione di PMIDA con acqua ossigenata in presenza di catalizzatori solubili a base di molibdeno, tungsteno, ferro, zinco, alluminio, vanadio e rame, usando una sola mole di acqua ossigenata per mole di PMIDA.

Poiché la formazione della N-PMG avviene praticamente a temperatura ambiente, è possibile ottenere concentrazioni elevate di N-PMG (e quindi di formaldeide), rendendo pressoché trascurabili le reazioni secondarie ed evitando la fase di concentrazione della miscela di reazione. Il vantaggio di questo procedimento è però solo impiantistico, in quanto

non necessita della sezione di concentrazione, ma il costo dell'acqua ossigenata impiegata lo rende simile come costo di esercizio al processo a carbone, perché in pratica il costo dell'energia di concentrazione è confrontabile con il maggior costo dell'acqua ossigenata rispetto all'aria e/o ossigeno. Comunque, come evidenzia l'esempio 2 del brevetto statunitense n.5.047.579, incrementando la concentrazione di PMIDA e quindi di formaldeide, pur operando in condizioni blande, la resa si abbassa.

Un'ulteriore conferma dei problemi causati dalla concentrazione della formaldeide in connessione con la temperatura necessaria nei processi di ottenimento di N-PMG per ossidazione di PMIDA e/o suoi sali è chiaramente descritta anche nei brevetti statunitensi n.4.486.356 e n.4.507.250 che propongono di usare sali di imminourea per superarli.

Infine, nel brevetto statunitense n.4.851.131 per distruggere la N-PMG contenuta nelle acque reflue si additiva circa il 7% di formaldeide al refluo per metilare la N-PMG che poi viene distrutta.

Uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento che consenta di ottenere rese pressoché quantitative nella reazione di ossidazione catalitica di PMIDA ed elevate rese globali di

processo, con riferimento alla N-PMG recuperata, fornendo un prodotto sostanzialmente esente da formaldeide, pur operando con catalizzatori ed ossidanti di basso costo.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un procedimento che consenta di conseguire i risultati precedentemente indicati, anche operando in ambiente diluito, per conseguire alte rese di reazione, con un ridotto dispendio energetico e globale.

In vista di tali scopi, costituisce oggetto dell'invenzione un procedimento per la produzione di N-PMG e/o suoi sali comprendente gli stadi di:

- a) ossidazione catalitica di PMIDA e/o suoi sali in veicolo acquoso, con formazione di N-PMG e/o suoi sali e formaldeide; e
- b) rimozione almeno parziale della formaldeide indesiderata dal prodotto di reazione, caratterizzato dal fatto che lo stadio di rimozione della formaldeide è effettuato mediante un processo di separazione a membrana selettiva per dare un permeato arricchito in formaldeide ed un concentrato arricchito in N-PMG.

Ulteriori caratteristiche del procedimento secondo l'invenzione sono definite nelle rivendicazio-

ni che seguono.

In particolare, i vantaggi conseguiti mediante il procedimento secondo l'invenzione risulteranno evidenti dagli esempi di attuazione che seguono, che illustrano, a titolo non limitativo, alcune forme di attuazione del procedimento secondo l'invenzione. Ulteriori varianti rispetto ai procedimenti esemplificati, risulteranno evidenti al tecnico esperto nel settore.

Ossidazione

La reazione di ossidazione nel procedimento secondo l'invenzione è condotta secondo procedimenti di per sé noti, ampiamente descritti nella letteratura brevettuale e precedentemente citata. Il catalizzatore di ossidazione impiegato è preferibilmente carbone, ma si intende che potrà essere impiegato qualsiasi altro catalizzatore di ossidazione di per sé noto per tali scopi, precedentemente citato in questa descrizione.

L'agente ossidante è preferibilmente ossigeno o gas contenente ossigeno, in particolare aria.

Nel caso di ossidazione di PMIDA, la reazione di ossidazione è condotta in veicolo acquoso con una concentrazione di PMIDA compresa tra 4 e 15% e preferibilmente tra 6 e 10% in peso, con temperatura

compresa tra 90 e 110°C, preferibilmente tra 95 e 103°C.

Nel caso in cui il reagente di partenza sia un sale di PMIDA, quale sale di metallo alcalino o sale di C₁-C₄ alchilammina, la concentrazione del reagente è preferibilmente compresa tra 8 e 12% in peso espressa come PMIDA.

Esempio A: ossidazione

In un reattore smaltato da 130 l con agitatore a turbina, termometro, manometro, tubo per l'immissione dell'ossigeno con distributore e tubo di sfiato munito di valvola di regolazione sono caricati 90 l di acqua demineralizzata, 2,3 kg di carbone NORIT SX precedentemente lavato a fondo con acqua bollente.

La miscela è scaldata a 90°C sotto agitazione, introducendo contemporaneamente un piccolo flusso di ossigeno. Raggiunta la temperatura, si sono introdotti 8400 g di PMIDA con purezza del 98,3% (36,36 g moli).

La valvola di sfiato viene chiusa e si lascia salire la temperatura a 98°C e la pressione a 0,3 MPa, introducendo ossigeno. Mantenendo la pressione a 0,3 MPa e la temperatura a 98-101°C, si introducono con regolarità in circa 2,5 h 1500 g di ossigeno

da apposita bombola posta sopra una bilancia fino a completamento della reazione. Si chiude la valvola di sfiato. Si interrompe il flusso di ossigeno ed utilizzando la pressione del reattore la miscela è rapidamente filtrata dal carbone, mantenendo la temperatura oltre i 90°C. Si lava il carbone con 7500 g di acqua bollente.

Il carbone può essere riutilizzato per diverse volte, senza perdere di efficacia. Il filtrato raccolto, denominato soluzione A, pesava 104 kg e conteneva 6020 g (35,60 g moli) di N-PMG, 1050 g di formaldeide e piccole quantità di altre impurezze (essenzialmente N-metil-N-PMG).

Il procedimento è ripetuto più volte con risultati praticamente identici.

Esempio B: prova di controllo

La soluzione A (104 kg) è sottoposta a concentrazione dapprima a pressione atmosferica e poi sottovuoto, tenendo la temperatura della miscela al di sotto di 70°C. Si sono raccolti in totale 88 kg di distillato che conteneva appena 265 g di formaldeide e meno di 5 ppm di N-PMG.

La miscela rimasta è raffreddata e lasciata cristallizzare per 12 h ad una temperatura di 5-7°C. Si centrifuga e si lava il prodotto nella centrifuga

con 3700 g di acqua fredda. Si sono ottenuti 6100 g di prodotto umido con un contenuto di 5350 g (31,64 g moli) di N-PMG.

Resa di reazione: 97,91%.

Resa isolata: 87,02%.

Le acque madri di filtrazione pesavano 13,6 kg e contenevano solo 180 g (1,6 g moli) di N-PMG e 665 g di formaldeide.

I risultati ottenuti evidenziano una rilevante perdita di resa nel corso dello stadio di concentrazione, dovuto a reazioni secondarie tra formaldeide e N-PMG.

Stadio di separazione a membrana

Per l'esecuzione delle prove di separazione con membrana, si è utilizzato un impianto pilota comprendente un serbatoio termostato a temperatura di 40°C, una pompa centrifuga di pre-alimentazione con portata di 1 m³/h, seguita da una pompa a pistone con portata di 0,9 m³/h ed una prevalenza di 6,0 MPa che porta la soluzione ad un'estremità di un tubo contenente la membrana. Dall'altra estremità del tubo porta-membrana esce la soluzione concentrata che ritorna nel serbatoio di alimentazione attraverso una valvola che controlla la pressione. Il liquido (permeato) che attraversa la membrana è convogliato

e raccolto in un contenitore graduato. L'impianto è completato di valvola di sicurezza, pressostati, indicatori di flusso e di pressione.

Normalmente, la prova viene interrotta quando si è raccolto un volume prestabilito di permeato. Nel corso della prova può essere necessario incrementare la pressione di lavoro per mantenere i flussi di permeato più soddisfacenti. Alla fine della prova, i circuiti sono completamente vuotati per un'esatta misurazione sia del permeato che del concentrato.

Le membrane utilizzate nel processo secondo l'invenzione sono membrane idonee per processi di osmosi inversa e nanofiltrazione. Nel caso in cui la soluzione sottoposta a separazione contenga N-PMG (acido libero), si opera con membrane aventi dimensione nominale dei pori nel campo tipico dell'osmosi inversa (1-10 Å), preferibilmente tra 2 e 8 Å; nel caso in cui la soluzione contenga un sale di N-PMG, si opera preferibilmente con membrane aventi dimensioni nominali dei pori nel campo tipo della nanofiltrazione (10-100 Å), preferibilmente tra 10 e 50 Å.

La scelta della membrana idonea per il processo di separazione potrà essere di volta in volta deter-

minata dal tecnico esperto nel settore; preferibilmente si utilizzano membrane a base poliammidica o ceramiche che non siano danneggiate dall'acidità della soluzione sottoposta a permeazione. La temperatura nello stadio di separazione è preferibilmente inferiore a 50°C, sia per evitare reazioni secondarie, sia per evitare rischi di danneggiamento della membrana.

Nelle prove che seguono si sono utilizzate membrane aventi un diametro di 2,5 pollici (6,35 cm) e lunghezza di 40 pollici (101,6 cm); le membrane utilizzate sono del tipo a spirale avvolta ed il materiale è un film composito a base polimerica (poliammide) con campo di lavoro fino a 6,0 MPa di pressione e 45°C di temperatura.

Esempio 1

La soluzione A contenente:

N-PMG	6050-6000 g
N-metil-PMG	190 g
AMPA	180-170 g
Me AMPA	110-105 g
H ₃ PO ₄	tracce
PMIDA	max 50 g
CH ₂ O	1150-1030 g
AMPA = acido metilamminofosfonico	

Me AMPA = acido metilamminometilfosfonico
è raffreddata e lasciata cristallizzare a 5°C per 6 h e quindi sottoposta a centrifugazione, lavando con poca acqua il prodotto nella centrifuga. Dallo stadio di centrifugazione si sono ottenuti 5,35 kg di N-PMG umido e 100 kg di una soluzione B contenente 1340 g di N-PMG e 1050 g di formaldeide.

Alla soluzione B sono stati aggiunti 4 kg di soluzione acquosa al 30% di formaldeide, ottenendo un contenuto totale di formaldeide di 2230 g su 104 kg di soluzione. Tale soluzione è stata sottoposta ad osmosi inversa nell'apparecchiatura sopra descritta, utilizzando una membrana FILM TEC SW30-2540 ed una temperatura di 40°C.

La pressione iniziale era 3,0 MPa e 4,0 MPa alla fine della prova, in modo da avere una portata di permeato di circa 15 l/m²·h.

La prova veniva seguita analizzando il contenuto di N-PMG nei flussi mediante titolazione con NaOH 0,1 N. Terminata la prova e svuotato completamente l'impianto, si sono ottenuti 50,5 kg di permeato con un contenuto di 480 g di formaldeide ed appena 8,4 g di N-PMG. Il concentrato pesava 53,5 kg e conteneva 1310 g di N-PMG. Il concentrato è stato cristallizzato a +5°C per 12 h e quindi centrifugato e la-

vato, dando 680 g di N-PMG umido contenente 590 g di N-PMG 100%. Le acque madri pesavano 53,3 g e contenevano 720 g di N-PMG e 1706 g di formaldeide.

Esempio 2

100 kg di soluzione tipo B che contenevano 1300 g di N-PMG e 1050 g di formaldeide sono stati additivati di 50 kg delle acque madri dell'esempio 1. La verifica analitica della miscela (150 kg) mostrava un contenuto di 1975 g di N-PMG e 2650 g di formaldeide.

La miscela è stata processata, come nell'esempio 1, fino a raccogliere 90 kg di permeato che contenevano 35 g di N-PMG e 700 g di formaldeide. Il concentrato è stato lasciato cristallizzare a +5°C per 12 h, centrifugato lavando il prodotto con acqua demineralizzata (1200 g). Si sono ottenuti 1200 g di prodotto umido con un contenuto di 1100 g di N-PMG. Le acque madri pesavano 60 kg e contenevano 810 g di N-PMG e 1900 g di formaldeide.

Esempio 3

165 kg di acque madri contenenti 2160 g di N-PMG e 3410 g di formaldeide sono state sottoposte ad osmosi inversa nell'apparecchio già descritto. Si sono raccolti 80 kg di permeato che contenevano 50 g di N-PMG e 625 g di formaldeide. Il concentrato

conteneva 2080 g di N-PMG e 2720 g di formaldeide e pesava 85 kg.

Alla soluzione A (104 kg) contenente 6020 g di N-PMG e 1050 di formaldeide sono stati additivati gli 85 kg di concentrato. La miscela è stata lasciata cristallizzare per 12 h a +7°C e quindi centrifugata usando 2,5 l di acqua demineralizzata fredda per il lavaggio del prodotto. Si sono ottenuti 6500 g di prodotto umido e 5850 g di prodotto secco con un contenuto di 5675 g (33,56 g moli) di N-PMG. Le acque madri pesavano 185 kg e contenevano 2420 g di N-PMG e 3820 g di formaldeide. 20 kg di acque madri vengono scartate (N-PMG 262 g; CH₂O 413 g) e costituiscono lo spurgo. I restanti 165 kg vengono inviati in un nuovo ciclo.

Resa isolata: 92,3%.

Esempio 4

A 100kg di soluzione B dell'esempio 1 si sono aggiunti 700g di isopropilammina e 5,9 kg di soluzione acquosa di formaldeide. Si sono ottenuti 106,6 kg di soluzione che all'analisi risultavano contenere 2100 g di formaldeide e 2430 g di sale di mono-isopropilammina di N-PMG.

La soluzione è stata sottoposta ad osmosi inversa, usando la stessa membrana, la stessa apparec-

chiatura e le stesse condizioni degli esempi precedenti. Si sono ottenuti 90 kg di permeato che contenevano 1165 g di formaldeide ed appena 40 g di monoisopropilammina di N-PMG.

Il concentrato (16,6 kg) conteneva 915 g di formaldeide e 2265 g di monoisopropilammina di N-PMG. A questo punto, si sono aggiunti al concentrato in continuo 15 kg di acqua demineralizzata continuando ad estrarre altro permeato. Si sono raccolti 15,5 kg di permeato contenente 20 g di monoisopropilammina di N-PMG e 390 g di formaldeide.

Il concentrato finale pesava 16,1 kg e conteneva 2240 g di monoisopropilammina di N-PMG e 520 g di formaldeide.

Ovviamente, si può continuare ad aggiungere acqua fino ad avere nel concentrato un contenuto residuo di formaldeide desiderato. L'apparecchiatura usata non consentiva di ottenere una quantità di concentrato inferiore a 15 kg.

Esempio 5

In questo esempio si opera ancora sul sale di monoisopropilammina della N-PMG, utilizzando sempre la stessa apparecchiatura, ma usando una membrana diversa. La membrana ha caratteristiche chimiche, meccaniche e dimensionali analoghe alla precedente,

ma di maggiore permeabilità. In pratica, si è usata una membrana da nanofiltrazione DESAL DK.

Si sono usati 52,3 kg di una soluzione contenente 2120 g del sale di isopropilammina di N-PMG e 1120 g di formaldeide. Dopo il passaggio sulla membrana, si sono ottenuti 35,2 kg di permeato contenente 740 g di formaldeide e 125 g del sale di isopropilammina di N-PMG. Il concentrato pesava 17,1 kg e conteneva 390 g di formaldeide e 2030 g di sale di isopropilammina.

Si è quindi proseguito aggiungendo in continuo 10 kg di acqua demineralizzata. Si sono raccolti 10,2 kg di permeato che contenevano 160 g di formaldeide e 38 g di sale di isopropilammina. Il concentrato pesava 16,9 kg e conteneva 240 g di formaldeide e 1990 g del sale di isopropilammina.

Ovviamente, si può continuare ad aggiungere acqua fino ad avere il contenuto residuo desiderato di formaldeide nel concentrato. L'apparecchiatura usata non consentiva di avere una quantità di concentrato inferiore a 15 kg.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di N-PMG e/o suoi sali comprendente gli stadi di:

a) ossidazione catalitica di PMIDA e/o suoi sali in veicolo acquoso, con formazione di N-PMG e/o suoi sali e formaldeide; e

b) rimozione almeno parziale della formaldeide indesiderata dal prodotto di reazione,

caratterizzato dal fatto che lo stadio b) di rimozione della formaldeide è effettuato mediante un processo di separazione a membrana selettiva per dare un permeato arricchito in formaldeide ed un concentrato arricchito in N-PMG e/o suoi sali.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il prodotto di reazione dello stadio a) è sottoposto ad uno stadio c) di cristallizzazione per il recupero della N-PMG e/o suoi sali prodotta e le acque madri di cristallizzazione sono sottoposte a detto stadio di separazione a membrana.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui il suddetto concentrato dello stadio b) arricchito in N-PMG e/o suoi sali è sottoposto a cristallizzazione per il recupero della N-PMG e/o suoi sali residua.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in

cui le acque madri di cristallizzazione del concentrato sono riciclate allo stadio di separazione a membrana selettiva.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il concentrato arricchito in N-PMG e/o suoi sali derivante dello stadio di separazione a membrana è riciclato allo stadio di cristallizzazione c).

6. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il reagente nello stadio di ossidazione è PMIDA e le acque madri di cristallizzazione dello stadio c) sono salificate con sale di metallo alcalino o di C₁-C₄ alchilammmina, prima di essere alimentate ed allo stadio b) di separazione con membrana selettiva.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui nello stadio di separazione a membrana la temperatura della soluzione è inferiore a 50°C.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il reagente nello stadio di ossidazione è PMIDA e lo stadio di separazione a membrana è condotto in condizioni di osmosi inversa.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui la membrana presenta pori di dimensione nominale compresa tra 2 e 8 Å.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle riven-

dicazioni 1 a 7, in cui la soluzione sottoposta allo stadio di separazione a membrana contiene un sale di isopropilammina e lo stadio di separazione è condotto in condizioni di nanofiltrazione.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui la membrana presenta pori di dimensione nominale compresa tra 10 e 50 Å.

12. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il catalizzatore di ossidazione è carbone attivo.

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui l'agente ossidante è un gas contenente ossigeno.

14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il reagente nello stadio di ossidazione è PMIDA in concentrazione da 4 a 15% in peso nel veicolo acquoso.

15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il reagente nello stadio di ossidazione è un sale di PMIDA in concentrazione da 8 a 12% in peso espresso come PMIDA nel veicolo acquoso.

16. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, comprendente:

- l'ossidazione catalitica di PMIDA in veicolo

acquoso,

- in caso di catalisi eterogenea, la rimozione del catalizzatore dal prodotto di reazione,
- la cristallizzazione della N-PMG inclusa nel prodotto di reazione con recupero della N-PMG cristallizzata,
- alimentazione delle acque madri di cristallizzazione ad uno stadio di separazione a membrana selettiva per l'ottenimento di un permeato arricchito in formaldeide e di un concentrato arricchito in N-PMG, e
- riciclo del concentrato al suddetto stadio di cristallizzazione per il recupero della N-PMG residua.

17. Procedimento per la separazione di N-PMG e/o suoi sali da miscele di reazione contenenti in veicolo acquoso N-PMG e formaldeide, caratterizzato dal fatto che comprende uno stadio di separazione a membrana selettiva atto a produrre un permeato arricchito in formaldeide ed un concentrato arricchito in N-PMG e/o suoi sali ed uno stadio di recupero della N-PMG e/o suoi sali dal concentrato.

PER INCARICO
Ing. GIUSEPPE QUINTERNO
N. iscriz. ALBO 257
(in proprio e per gli altri)

