

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243234 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436338**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.20 BUP 25/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.24 WUP 30/2023**

(51) MKP:

C07C 227/14 (2006.01)

C07C 227/00 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE
KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA,
Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**RYSZARD GRZESIK, Rachowice, PL
BARBARA SZUMILAS, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARIUSZ SZCZEPAŃSKI, Jaroszowiec, PL**

(74) Pełnomocnik:

Joanna Marek, Rybnik, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego oraz sposób
otrzymywania chelatów kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego**

PL 243234 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego oraz sposób otrzymywania chelatów kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego mających zastosowanie zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych.

Ze stanu techniki znany jest z japońskiego zgłoszenia patentowego JP2000300286A sposób otrzymywania kwasu S,S-etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego o wysokiej czystości metodą enzymatyczną, przy jednoczesnym ograniczeniu tworzenia się kwasu mezo-etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego o gorszej biodegradowalności. Ilość kwasu etylenodiamino-N-monobursztynowego powstałego w czasie przygotowywania wodnego roztworu kwasu fumarowego lub maleinowego i etylenodiaminy, które są substratami, reguluje się tak, aby wynosiła $\leq 4\%$ mol., ilość kwasu S,S-etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego, jaką należy otrzymać w celu regulacji nadmiernej ilości kwasu S,S-etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego w produkcie to $\geq 95\%$.

Kolejne japońskie zgłoszenie patentowe JP2002020355A ujawnia sposób przemysłowego otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego (EDDS) lub jego soli z etylenodiaminy i kwasu maleinowego i/lub kwasu fumarowego, przy czym wysoko oczyszczony EDDS lub jego sól jest uzyskiwana bez rygorystycznych procesów ani pogorszenia jakości z dużą wydajnością przy niewielkich ilościach ścieków. Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N'-dibursztynowego lub jego soli charakteryzuje się poddaniem reakcji etylenodiaminy z kwasem maleinowym i/lub kwasem fumarowym, dodaniem zasady i/lub kwasu do powstałej mieszaniny reakcyjnej w celu dostosowania pH mieszaniny reakcyjnej, a następnie obróbkę otrzymanej mieszaniny reakcyjnej metodą chromatografii.

Natomiast chińskie zgłoszenie patentowe CN105860988A ujawnia sposób otrzymywania degradowalnego środka chelatującego ulepszającego glebę, istotą jest również degradowalny środek chelatujący ulepszający glebę. Sposób otrzymywania według wynalazku obejmuje etapy, w których najpierw miesza się kwas N,N'-1,2-etanodiylobis-1-asparaginowy, kwas nitrylotrioctowy, alkohol etylowy i wodę amoniakalną w stosunku masowym 1 : (1–5) : (10–50) : (50–200), a następnie ogrzewa się roztwór przez 5–15 min w 40–80°C i otrzymuje się roztwór chelatujący; w drugim etapie, roztwór chelatujący otrzymany w pierwszym etapie miesza się z łupinami krabów, łuskami ryżowymi, trocinami, *Aspergillus flavus* i *Bacillus subtilis* i mieszaninę rozdrabnia się, przesiewa przez sito o oczkach 50–200 oczek na skutek tego otrzymuje się proszek chelatujący, przy czym stosunek masowy roztworu chelatującego do łupin krabów do łusek ryżowych do trocin, do *Aspergillus flavus* do *Bacillus subtilis* wynosi 1 : (1–200) : (3–50) : (1–50) : (1–20) : (1–15); w trzecim etapie, po wysuszeniu proszku chelatującego otrzymanego w drugim etapie przez 1–10 godzin w temperaturze 80–150°C, otrzymuje się środek chelatujący poprawiający glebę.

W opisie międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO9601804A1 przedstawiono sposób otrzymywania stałego [S,S]-etylenodiamino-N,N'-dibursztynianu wapnia w reakcji asparaginianu wapnia i dihaloetanu w wodnym rozpuszczalniku.

Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na biodegradowalne dodatki do nawozów będące dodatkami chelatowymi cechującymi się dobrym przyswajaniem przez rośliny dostarczanych mikroelementów pojawiła się konieczność zastąpienia niebiodegradowalnego czynnika EDTA czynnikiem biodegradowalnym, których reprezentantem jest czynnik EDDS (kwas etylenodiamino-N,N-dibursztynowy).

Celem wynalazku było dostarczenie sposobu otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego, którego negatywny wpływ na środowisko naturalne byłby ograniczony w porównaniu do sposobów otrzymywania znanych ze stanu techniki.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego metodą katalityczną, który to kwas stosowany jest zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych, charakteryzuje się tym, że polega na przeprowadzeniu reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w środowisku wodnym, a katalizatorem reakcji kondensacji jest srebro na nośniku tlenku glinu z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu.

Korzystnie reakcję kondensacji kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w stosunku masowym 1 : (2÷5) prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierającym 10% Ag w ilości $0,001 \div 0,01\%$ masowych wsadowego kwasu asparaginowego przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości $0,01 \div 0,05\%$ masowych

wsadowego kwasu asparaginowego przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 4÷6 krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, następnie otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%) w ilości 0,1 ÷ 0,8 l w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Korzystnie gdy czas prowadzenia reakcji kondensacji kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego jest dłuższy niż 48 godzin.

Korzystnie gdy katalizator jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania chelatów kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie otrzymuje się kwas etylenodiamino-N,N-dibursztynowy metodą katalityczną, na drodze reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w środowisku wodnym, a katalizatorem reakcji kondensacji jest srebro na nośniku tlenku glinu z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu, a następnie otrzymany kwas etylenodiamino-N,N-dibursztynowy poddaje się reakcji z czynnikami chelatującymi w postaci azotanów, siarczanów lub chlorkami metali przejściowych wybranych spośród: miedzi, manganu, cynku, żelaza lub molibdenianem sodu w stosunku stechiometrycznym 1:1 (1 mol czynnika chelatującego do 1 mola EDDS 1 [mol EDDS to 292 g]) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 2–3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się.

Korzystnie czynnikiem chelatującym jest jedna z poniższych substancji: chlorek cynku, chlorek żelaza (III), azotan miedzi (II), azotan żelaza (II), azotan manganu, azotan cynku, siarczan miedzi (II), siarczan cynku, siarczan manganu, siarczan żelaza (II), molibdenian sodu.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest otrzymywanie liganda kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego z kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego metodą katalityczną.

Nieoczekiwanie okazało się, że jednym z substratów reakcji kondensacji kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego może być aminokwas w postaci kwasu asparaginowego, natomiast katalizator zastosowany w reakcji kondensacji może być użyty wielokrotnie. Dzięki temu ograniczony został negatywny wpływ reakcji otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego i jego chelatów na środowisko i równocześnie ilość użytych reagentów.

Nieoczekiwanie okazało się że możliwe jest zawrócenie nieprzereagowanego glikolu etylenowego do procesu (glikol jest stosowany w nadmiarze stechiometrycznym), dzięki czemu ograniczony zostanie negatywny wpływ procesu na środowisko i ilość zużytych reagentów.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w korzystnych przykładach wykonania.

Przykład 1

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 500 g oraz glikolu etylenowego w ilości 1865,5 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym Ag/Al₂O₃ w ilości 2,5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 10 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 2500 g.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%), w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Przykład 2

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 100 g oraz glikolu etylenowego w ilości 373,1 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym Ag/Al₂O₃ w ilości 0,5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 2,5 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 500 g.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%), w temperaturze pokojowej, przesącz

zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w postaci azotanu miedzi w stosunku stechiometrycznym 1:1 (292 g EDDS do 188 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 2 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt: chelat miedziowy EDDS.

Przykład 3

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 1 g oraz glikolu etylenowego w ilości 3,7 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w ilości 0,005 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglału cezu w ilości 0,02 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 5 g. Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%), w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w postaci siarczynu manganu w stosunku stechiometrycznym 1:1 (292 g EDDS do 223 g $\text{MnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat manganowy EDDS.

Przykład 4

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 250 g oraz glikolu etylenowego w ilości 933 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w ilości 1,25 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglału cezu w ilości 5 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 1250 g.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%), w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w postaci chlorku żelaza (III) w stosunku stechiometrycznym 1:1 (292 g EDDS do 270 g $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat żelazowy EDDS.

Przykład 5

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 1000 g oraz glikolu etylenowego w ilości 3731 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w ilości 5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglału cezu w ilości 20 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 5000 g.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem wody amoniakalnej (25%), w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w postaci chlorku cynku w stosunku stechiometrycznym 1:1 (292 g EDDS do 136 g ZnCl_2) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat cynkowy EDDS.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego metodą katalityczną, który to kwas stosowany jest zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych, **znamienny tym**, że polega na przeprowadzeniu reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w środowisku wodnym, a katalizatorem reakcji kondensacji jest srebro na nośniku tlenku glinu z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu.
2. Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w stosunku masowym 1 : (2÷5) wprowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym Ag/Al₂O₃ zawierającym 10% Ag (w ilości 0,001÷0,01% masowych wsadowego kwasu asparaginowego) przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 0,01÷0,05% masowych wsadowego kwasu asparaginowego przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 4÷6-krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, następnie otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut a katalizator przemywa się rozcieńczonym, 25% roztworem wody amoniakalnej w ilości 0,1÷0,8 l, w temperaturze pokojowej, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300 – 400 mbar i w temperaturze pokojowej.
3. Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czas prowadzenia reakcji jest dłuższy niż 48 godzin.
4. Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.
5. Sposób otrzymywania chelatów kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie otrzymuje się kwas etylenodiamino-N,N-dibursztynowy metodą katalityczną, na drodze reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego oraz glikolu etylenowego w środowisku wodnym, a katalizatorem reakcji kondensacji jest srebro na nośniku tlenku glinu z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu, a następnie otrzymany kwas etylenodiamino-N,N-dibursztynowy poddaje się reakcji z czynnikami chelatującymi w postaci azotanów, siarczanów lub chlorkami metali przejściowych wybranych spośród: miedzi, manganu, cynku, żelaza lub molibdenianem sodu w ilości stosunku stechiometrycznym 1 mol EDDS (292 g/mol) do 1 mola czynnika chelatującego przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest NaOH a reakcja chelatacji trwa 2–3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że czynnikiem chelatującym jest jedna z wymienionych substancji: chlorek cynku, chlorek żelaza (III), azotan miedzi (II), azotan żelaza (II), azotan manganu, azotan cynku, siarczan miedzi (II), siarczan cynku, siarczan manganu, siarczan żelaza (II), molibdenian sodu.