



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0611122-0 B1



(22) Data de Depósito: 02/05/2006

(45) Data da Concessão: 11/08/2015
(RPI 2327)

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR SAL TRI(METAL ALCALINO) DO ÁCIDO METILGLICINA-N, N-DIACÉTICO

(51) Int.Cl.: C07C227/26; C07C229/16

(30) Prioridade Unionista: 06/05/2005 DE 10 2005 021 055.4

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): ALFRED OFTRING, ARMIN STAMM, FRIEDRICH WIRSING, GEROLD BRAUN, KAI-UWE BALDENIUS

“PROCESSO PARA PREPARAR SAL TRI(METAL ALCALINO) DO
ÁCIDO METILGLICINA-N,N-DIACÉTICO”

A invenção está relacionada a processo para preparar sais
tri(metal alcalino) do ácido metilglicina-N,N-diacético, com cor clara e com
5 baixo teor de subprodutos, pela hidrólise alcalina da metilglicina-N,N-
diacetonitrila.

Os aminofosfatos, policarboxilatos ou aminopolicarboxilatos,
tal como o ácido etilenodiamina tetracético (EDTA), que são usados com
frequência como agentes formadores de complexo em detergentes, por
10 exemplo, são biodegradáveis somente até um grau mínimo. Uma alternativa
barata é proporcionada pelos derivados do ácido glicina-N,N-diacético, tal
como o ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) o qual é não-tóxico e
prontamente biodegradável. O uso do MGDA e derivados relacionados do
ácido glicina-N,N-diacético em detergentes e suas sínteses está descrito no
15 WO-A 94/29421 e na US 5849950. Para uma produção barata dos derivados
do ácido glicina-N,N-diacético, são necessárias elevadas demandas na
produção das etapas de síntese individuais e na pureza dos intermediários
isolados.

O MGCD é preparado reagindo iminodiacetonitrila com
20 acetaldeído e ácido cianídrico, ou alfa-alanino nitrila, com formaldeído e
ácido cianídrico, e hidrólise alcalina da metilglicinodiaceto nitrila (MGDN),
obtida como produto intermediário, com uma solução de hidróxido de sódio,
para obter o sal trissódio do MGDA. Com a finalidade de obter elevadas
produções e purezas do MGDA, o MGDA é isolado na forma de um
25 intermediário e usado como uma substância pura na etapa de hidrólise que se
segue.

Um problema na hidrólise das alquilglicinonitrila -N,N-
diacetonitrilas é sua instabilidade térmica, em especial em um meio alcalino.

A estericamente exigente substituição alquil promove reações de dissociação. No caso da MGDN, os produtos de dissociação primários são, em particular, cianeto, acetaldeído, iminoacetoneitrila (IDN) e formaldeído. Sob condições alcalinas, a hidrólise e outras reações colaterais podem, em adição, dar origem em particular aos seguintes subprodutos (na forma de sais de sódio ou potássio): iminodiacetato (IDA), nitrilotriacetato (NTA), carbonato, acetato, formiato, glicolato, lactato, glicinato ou alaninato. O cianeto é extremamente tóxico. O NTA tem sido descrito como nefrotóxico. O cianeto e o acetaldeído tendem a polimerizar e podem formar subprodutos coloridos. O acetaldeído pode, em adição, como um componente volátil, contaminar o destilado do co-produto da hidrólise alcalina, amônia.

A US 5.849.950 divulga a preparação do ácido metilglicino diacético pela reação da alfa-alaninonitrila com formaldeído e ácido cianídrico, e a hidrólise alcalina da metilglicino diacetoneitrila (MGDN), formada como um intermediário, com uma solução de hidróxido de sódio. Para a hidrólise, a MGDN cristalina é introduzida, a 40°C, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20%, agitada a 40°C por 3 horas e em seguida agitada ainda mais, a 95°C, por mais 5 horas. Na hidrólise, os subprodutos se formam em um grau que não pode ser desconsiderado, como por exemplo, o NTA.

É um objeto da invenção proporcionar um processo para preparar metilglicina-N,N-diacetato, com cor clara e com baixo teor de subprodutos.

Esse objeto é obtido por um processo para preparar sal tri(metal alcalino) do ácido metilglicina-N,N-diacético, com cor clara e baixo teor de subprodutos pela hidrólise alcalina da metilglicinanitriladiacetoneitrila, compreendendo as etapas na sequência (a) até (f):

(a) mistura da metilglicinanitriladiacetoneitrila (MGDN) com um álcali aquoso, a uma temperatura $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) permitir à suspensão de MGDN alcalina, aquosa, reagir a uma temperatura na faixa de 10 a 30°C ao longo de um período de 0,1 a 10 horas, para formar uma solução;

(c) permitir à solução da etapa (b) reagir a uma temperatura na faixa de 30 a 40°C, ao longo de um período de 0,1 a 10 horas;

(d) opcionalmente, permitir à solução da etapa (c) reagir a uma temperatura na faixa de 50 a 80°C, ao longo de um período de 0,5 a 2 horas;

(e) opcionalmente, permitir à solução da etapa (c) ou (d) reagir a uma temperatura na faixa de 110 a 200°C, ao longo de um período de 5 a 60 min;

(f) hidrólise e remoção da amônia da solução obtida na etapa (c), (d) ou (e), esgotando a uma temperatura de 90 a 105°C.

Na etapa (a), a metilglicinanitrladiacetonitrila (MGDN) é misturada com o álcali aquoso a uma temperatura de mistura $\leq 30^{\circ}\text{C}$. Em geral, a temperatura de mistura é de 10 a 30°C, sendo de preferência de 20 a 25°C. A MGDN poderá ser usada na forma de um sólido, de preferência como um pó, como uma suspensão a úmido ou como uma suspensão aquosa. O álcali aquoso poderá ser carregado inicialmente a um vaso de mistura apropriado (como por exemplo, um reator com agitação) e a MGDN poderá ser dosada na forma de um sólido ou uma suspensão aquosa. O álcali e a MGDN poderão ser dosados também em paralelo, a um vaso de mistura ou a um reator tubular. O álcali aquoso útil é NaOH aquoso (solução de hidróxido de sódio) ou KOH aquoso (solução de hidróxido de potássio) possuindo um conteúdo de hidróxido do metal alcalino em geral de 5 a 50% em peso, de preferência de 20 a 50% em peso. É dada preferência a uma solução de hidróxido de sódio. A relação molar da MGDN para o álcali é geralmente de 1: 3,0 – 3,5, de preferência 1: 3,05 – 3,1.

Em seguida, a solução de MGDN alcalina, aquosa, é permitida

reagir nas etapas (b) e (c), sendo dois estágios diferentes passados através. Primeiro, a solução de MGDN alcalina, aquosa, é permitida reagir, em um primeiro estágio (b), a uma temperatura na faixa de 20 a 30°C, de preferência de 25 a 30°C, ao longo de um período de 0,1 a 10 horas, sendo de preferência
5 de 1 a 5 horas, e mais preferido de 2 a 3 horas, e, subseqüentemente, em um segundo estágio (c), a uma temperatura na faixa de 30 a 40°C, ao longo de um período de 0,1 a 10 horas, sendo de preferência de 1 a 5 horas, e mais preferido de 3 a 4 horas.

Em uma etapa opcional (d), a solução obtida na etapa (c) é
10 permitida reagir ainda mais, a uma temperatura na faixa de 50 a 80°C, sendo de preferência de 70 a 80°C, ao longo de um período de 0,5 a 2 horas, de preferência de 1 a 2 horas.

A etapa (c) ou (d) pode ser seguida de uma, assim denominada, hidrólise sob pressão, como etapa (e). Nesta etapa, a solução
15 obtida é hidrolisada a uma temperatura na faixa de 110 a 200°C, sendo de preferência de 140 a 180°C, ao longo de um período de 5 a 60 minutos. Nesta etapa, a solução fica sob uma pressão que corresponde à temperatura (“autógena”).

Em seguida, em uma etapa (f), a amônia é removida da
20 solução resultante, por esgotamento a uma temperatura de 90 a 105°C, sendo de preferência de 95 a 105°C. No curso desta, uma hidrólise residual dos componentes hidrolisáveis, presentes na solução, ocorre também, com a formação de amônia. Por exemplo, a solução é esgotada substancialmente livre de amônia pela redução da pressão para de 70 a 96 kPa. É dada
25 preferência ao uso adicional de ar como gás de esgotamento.

A solução obtida na etapa (f) poderá ser, em seguida, de substancial a totalmente despolarizada, submetendo a mesma a uma etapa de alvejamento usando peróxido de hidrogênio e/ou carvão ativado como o “alvejante”.

A hidrólise da MGDN, da invenção, poderá ser levada a efeito em bateladas, de forma semi-contínua ou contínua. A hidrólise é conduzida em bateladas ou de forma semi-contínua, por exemplo, em um reator com agitação; ela é levada a efeito continuamente, por exemplo, em uma bateria
5 composta de reatores com agitação e/ou em reatores tubulares e/ou em reatores em circuito.

O sal trissódio de MGDA grau técnico, obtível de acordo com a invenção, possui um conteúdo de subprodutos geralmente < 5% em peso, com base no sólido. O conteúdo de sal trissódio de NTA é geralmente <
10 0,3% em peso.

Uma mistura aquosa de produto bruto compreendendo MGDN pode ser obtida por:

1. Reagir iminodiacetonitrila (IDN) com HCN e acetaldeído em uma solução aquosa. A iminodiacetonitrila pode ser obtida na forma de
15 uma emulsão aquosa, em um estágio precedente, de urotropina e ácido cianídrico ou de formaldeído cianoidrina e amônia.

2. Reação de alaninonitrila com HCN e formaldeído em uma solução aquosa. A alaninonitrila poderá ser obtida em um estágio precedente a partir de acetaldeído, HCN e amônia, ou de acetaldeído cianoidrina e amônia.

20 É dada preferência à obtenção de uma mistura aquosa de polímero bruto compreendendo MGDN, como se segue:

1a. A iminodiacetonitrila (IDN) é obtida pela reação de urotropina, a qual pode ser obtida in situ a partir de amônia e formaldeído, com ácido cianídrico, em um pH 5,5 a 6,3, e uma temperatura na faixa de 20 a
25 90°C. A relação molar amônia: formaldeído: ácido cianídrico é geralmente 1: 1,5, 1,5-1,9; a concentração de IDN na emulsão aquosa resultante é geralmente de 15 – 40% em peso. Em seguida, o pH da emulsão aquosa de IDN é ajustado para 2 – 1,0, com ácido mineral. A emulsão de IDN acidificada é então reagida com acetaldeído e ácido cianídrico para produzir

MGDN. A relação molar IDN: acetaldeído: HCN é geralmente de 1: 1-1,2; 1-1,2; a temperatura da reação é geralmente de 40 – 90°C. A concentração em MGDN da emulsão aquosa resultante é em geral de 20 – 50%, em peso.

5 A IDN pode ser preparada também pela reação de formaldeído cianoidrina com amônia. De modo alternativo, o reagente de partida poderá ser a IDN cristalina que é colocada em suspensão em água.

2a. A alfa-alanina nitrila (AN) é preparada pela reação de excesso de amônia com acetaldeído e HCN, ou pela reação de acetaldeído cianoidrina com amônia em excesso, a amônia sendo utilizável na forma de
10 uma solução aquosa, na forma gasosa ou na forma líquida. A reação poderá ser levada a efeito sob pressão. O excesso de amônia é, de preferência, separado por destilação sob pressão reduzida. A AN bruta é reagida com formaldeído e ácido cianídrico, para produzir MGDN. Para essa finalidade, o pH da solução aquosa de AN é ajustado para 2 – 1,0, com ácido mineral. A
15 relação molar AN: formaldeído: HCN é geralmente de 1: 1,0-1,2; 1,0-1,2; a temperatura da reação é geralmente de 40 – 90°C.

A concentração da MGDN na emulsão aquosa resultante é em geral de 20 – 50%, em peso. A MGDN pode ser removida desta por meio de cristalização. Para essa finalidade, a emulsão aquosa é, de preferência, diluída
20 até um conteúdo de MGDN de 15 – 40%, em peso, com água, antes de ser levada a efeito a cristalização.

É possível também, de acordo com a invenção, hidrolisar a mistura aquosa bruta resultante, compreendendo MGDN, sob condições alcalinas. Neste caso também, a hidrólise alcalina da MGDN forma uma
25 quantidade menor de subprodutos. No entanto, essa variante é menos preferida devido ao conteúdo considerável de subprodutos da MGDN na mistura bruta. É dada preferência portanto a remover inicialmente a MGDN da mistura bruta por uma cristalização e uma separação sólido/líquido.

Em uma forma de realização preferida da cristalização, a

mistura produto bruta que compreende MGDN e se acha presente geralmente na forma de uma emulsão de MGDN, em uma solução aquosa saturada de MGDN, é resfriada abaixo do ponto de solidificação de forma muito lenta, i.e., com uma razão de resfriamento média no tempo, bem pequena (expressa em K/h). Somente quando praticamente a totalidade da MGDN emulsionada tenha se solidificado, é dada preferência a um resfriamento com uma razão de resfriamento maior. A MGDN dissolvida que se separa então, por cristalização, da solução aquosa, encontra já solidificada a MGDN cristalina, e como resultado disto, a nova formação de sementes de cristais fica reduzida ou, de forma substancial, totalmente suprimida. Assim sendo, distintamente menos, ou substancialmente nenhum fino se forma sequer. Durante a operação de cristalização, a água é evaporada, e essa operação de evaporação pode ser acompanhada por um resfriamento e/ou uma concentração da mistura. A evaporação forma, adjacente à interface líquido/espaco de gás da mistura aquosa, uma zona de supersaturação. Nessa zona de supersaturação, podem se formar cristais que são então transportados para o interior do líquido e crescem ainda mais. Uma vez que, devido à evaporação lenta novos cristais são formados substancialmente abaixo da superfície do líquido somente na zona muito estreita de supersaturação, e somente estes crescem ainda mais no interior do líquido, menos cristais grandes são formados como um todo. Menos líquido mãe adere a eles; em particular, nenhum líquido mãe pode ser “incorporado” nos aglomerados de cristais ultrafinos, ou o líquido mãe aderente pode ser prontamente removido, como por exemplo, por uma simples filtração ou centrifugação. Isto reduz consideravelmente a complexidade da purificação. Essa “cristalização por resfriamento em vácuo” evita também, efetivamente, a incrustação nas paredes do cristalizador.

A mistura aquosa compreendendo MGDN poderá ser resfriada por evaporação da água, no curso da qual a concentração da MGDN da mistura é mantida substancialmente constante. Essa variante poderá ser

referida também como “cristalização por resfriamento em vácuo”, a qual é levada a efeito com refluxo total. A mistura aquosa poderá ser concentrada pela evaporação da água, no curso da qual a temperatura da mistura é mantida substancialmente constante. Essa variante poderá ser referida também como

5 “cristalização por evaporação isotérmica”. Ambas as operações, i.e., tanto o resfriamento como a concentração, da mistura aquosa, poderão ser efetuadas também de forma sucessiva ou simultânea.

A uma determinada temperatura da mistura aquosa, geralmente abaixo de cerca de 30°C, o calor não pode ser mais removido pelo

10 resfriamento por evaporação somente, devido ao fato da pressão do vapor d’água estar baixa nesse ponto, e em vez disto, sendo neste caso por meio das paredes do cristalizador com resfriamento por salmoura, de preferência.

O cristalizador poderá ser de qualquer projeto. Ele poderá ser, por exemplo, um cristalizador de tanque agitado, um cristalizador de

15 circulação forçada, um cristalizador de tubo guia ou um cristalizador de leito fluidizado, como por exemplo, do tipo Oslo.

A invenção é ilustrada em detalhe pelos exemplos a seguir.

Exemplos

Exemplo Comparativo 1

20 148 g (1,0 mol) de MGDN pura foram introduzidos a cerca de 80°C, com agitação vigorosa, em 608 (3,04 mol) de uma solução de hidróxido de sódio a 20% em peso, no intervalo de cerca de 2 horas. Em seguida, a mistura foi agitada ainda mais a 80°C, por 3 horas, sob nitrogênio. A seguir, a

25 mistura foi esgotada com nitrogênio a 95°C por cerca de 5 horas. Durante esta etapa, a concentração de sólidos foi mantida abaixo de 45% em peso, pela adição de água. Isto resultou em uma solução castanha escura (número de cor Hazen > 1000), com a seguinte composição: MGDA-Na₃: 230 g (0,85 mol, produção = 85%), correspondendo a 657 g de uma solução com cerca de 35% em peso de MGDA-Na₃; NTA-Na₃: 1,9% em peso; IDA-Na₃: 3,7% em peso;

Na_2CO_3 : 1,5% em peso, NaOH : 0,2% em peso; acetato de Na: 0,4% em peso; formiato de Na: 0,3% em peso; glicolato de Na: 0,5% em peso; lactato de Na: 0,4% em peso, glicinato de Na: 0,2% em peso; alaninato de Na: 0,3% em peso; acetaldeído: 1,5% em peso; água: 55% em peso.

5 Exemplo Comparativo 2

148 g (1,0 mol) de MGDN pura foram introduzidos a cerca de 40°C, com agitação vigorosa, em 608 (3,04 mol) de uma solução de hidróxido de sódio a 20% em peso, no intervalo de cerca de 2 horas. Em seguida, a mistura foi agitada ainda mais a 40°C, por 3 horas, sob nitrogênio. A seguir, a

10 mistura foi esgotada com nitrogênio a 95°C por cerca de 5 horas. Durante esta etapa, a concentração de sólidos foi mantida abaixo de 45% em peso, pela adição de água. Isto resultou em uma solução castanha (número de cor Hazen: 445), com a seguinte composição: MGDA-Na_3 : 247 g (0,91 mol, produção = 91%), correspondendo a 705 g de uma solução com cerca de 35% em peso de

15 MGDA-Na_3 ; NTA-Na_3 : 0,3% em peso; IDA-Na_2 : 2,5% em peso; Na_2CO_3 : 0,3% em peso, NaOH : 0,3% em peso; acetato de Na: 0,2% em peso; formiato de Na: 0,15% em peso; glicolato de Na: 0,2% em peso; lactato de Na: 0,1% em peso, glicinato de Na: 0,1% em peso; alaninato de Na: 0,1% em peso; acetaldeído: 720 ppm; água: 60% em peso.

20 Exemplo 1

148 g (1,0 mol) de MGDN pura foram introduzidos a cerca de 25°C, com agitação vigorosa, em 608 (3,04 mol) de uma solução de hidróxido de sódio a 20% em peso, no intervalo de cerca de 2 horas. Em seguida, a

25 mistura foi agitada ainda mais sob nitrogênio, primeiro a 30°C, por 3 horas, e em seguida a 40°C, por 2 horas. A seguir, a mistura foi esgotada com nitrogênio a 95°C por cerca de 5 horas. Durante esta etapa, a concentração de sólidos foi mantida abaixo de 45% em peso, pela adição de água. Isto resultou em uma solução amarela-laranja (número de cor Hazen: 95), com a seguinte composição: MGDA-Na_3 : 260 g (0,96 mol, produção = 96%),

correspondendo a 650 g de uma solução com cerca de 40% em peso de MGDA- Na_3 ; NTA- Na_3 : < 0,1% em peso; IDA- Na_2 : 0,8% em peso; Na_2CO_3 : 0,1% em peso, NaOH: 0,2% em peso; acetato de Na: 0,6% em peso; formiato de Na: 0,07% em peso; glicolato de Na: 0,07% em peso; lactato de Na: 0,0% em peso, glicinato de Na: 0,06% em peso; alaninato de Na: 0,1% em peso; acetaldeído: 80 ppm; água: 58% em peso.

Exemplo 2

148 g (1,0 mol) de MGDN pura foram introduzidos a cerca de 25°C, com agitação vigorosa, em 608 (3,04 mol) de uma solução de hidróxido de sódio a 20% em peso, no intervalo de cerca de 2 horas. Em seguida, a mistura foi agitada ainda mais sob nitrogênio, primeiro a 30°C, por 3 horas, e em seguida a 40°C, por 2 horas. Em contraste com o Exemplo 1, a mistura foi agora aquecida para 170°C, em um reator tubular, sob pressão, por 15 minutos. A seguir, a mistura foi esgotada com nitrogênio a 100 - 104°C no intervalo de cerca de 5 horas. Durante esta etapa, a concentração de sólidos foi mantida abaixo de 45% em peso, pela adição de água. Isto resultou em uma solução amarela-laranja (número de cor Hazen: 105), com a seguinte composição: MGDA- Na_3 : 257 g (0,95 mol, produção = 95%), correspondendo a 643 g de uma solução com cerca de 40% em peso de MGDA- Na_3 ; acetaldeído: < 10 ppm

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar sal tri(metal alcalino) do ácido metilglicina-N,N-diacético, com cor clara e baixo teor de subprodutos, por hidrólise alcalina da metilglicinanitriladiacetonitrila (MGDN), caracterizado
5 pelo fato de compreender as etapas na sequência (a) até (f):

(a) mistura da MGDN com um álcali aquoso, a uma temperatura $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) permitir à suspensão de MGDN alcalina, aquosa, reagir a uma temperatura na faixa de 10 a 30°C ao longo de um período de 0,1 a 10
10 horas, para formar uma solução;

(c) permitir à solução da etapa (b) reagir a uma temperatura na faixa de 30 a 40°C , ao longo de um período de 0,1 a 10 horas;

(d) opcionalmente, permitir à solução da etapa (c) reagir a uma temperatura na faixa de 50 a 80°C , ao longo de um período de 0,5 a 2 horas;

(e) opcionalmente, permitir à solução da etapa (c) ou (d) reagir
15 a uma temperatura na faixa de 110 a 200°C , ao longo de um período de 5 a 60 min;

(f) hidrólise e remoção da amônia da solução obtida na etapa (c), (d) ou (e), pelo esgotamento a uma temperatura de 90 a 105°C .

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que a temperatura na etapa (b) é de 25 a 30°C , e a temperatura na etapa (c) é de 35 a 40°C .

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o álcali aquoso usado é uma solução com 5 a
25 50% em peso de hidróxido de sódio.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é conduzido em bateladas, de forma semi-contínua ou contínua.

RESUMO**“PROCESSO PARA PREPARAR SAL TRI(METAL ALCALINO) DO ÁCIDO METILGLICINA-N,N-DIACÉTICO”**

A invenção está relacionada a um processo para produzir sal tri(metal alcalino) do ácido metilglicina-N,N-dietanóico, com coloração clara e com baixo conteúdo de subprodutos, pela hidrólise alcalina da metilglicina diacetoneitrila, o dito processo compreendendo as etapas que são levadas a efeito na ordem (a) a (f): (a) mistura da metilglicina diacetoneitrila com uma lixívia alcalina aquosa, a uma temperatura = 30°C; (b) a suspensão de metilglicina diacetoneitrila alcalina, aquosa, é então reagida, a uma temperatura variando de 10 a 30°C, por um período de 0,1 a 10 horas, para formar uma solução; (c) a solução obtida na etapa (b) é então reagida a uma temperatura variando entre 30 e 40°C, por um período de 0,1 a 10 horas; (d) opcionalmente, a solução obtida na etapa (c) é reagida a uma temperatura variando entre 50 e 80°C, por um período entre 0,5 a 2 horas; (e) opcionalmente, a solução obtida na etapa (c) ou (d) é reagida a uma temperatura variando entre 110 e 200°C, por um período entre 5 e 60 min; (f) hidrólise e isolamento da amônia da solução obtida na etapa (c), (d) ou (e), pelo esgotamento a uma temperatura entre 90 e 105°C.