

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 579**

51 Int. Cl.:
C07C 229/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09461511 .9**
96 Fecha de presentación: **17.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2289869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de quelatos de Fe(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2012

73 Titular/es:
**PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO-
CONSULTINGOWE ADOB SP. Z O.O. SP.K.
(100.0%)
Ul. Warszawska 43
61-028 Poznan, PL**

72 Inventor/es:
**NAWROCKI, ADAM;
OLSZEWSKI, RADOSLAW;
STEGIENT-NOWICKA, JOANNA EWA;
STEFANIAK, FILIP y
LUCENA MAROTTA, JUAN JOSE**

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 389 579 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la preparación de quelatos de Fe(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados

El campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de quelatos de Fe(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados, en particular derivados sustituidos en el grupo fenilo. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de quelatos de Fe(III) de sales alcalinas de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados.

El estado de la técnica

- 10 La quelatos de Fe(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético, también conocido por la abreviatura HBED, así como sus derivados sustituidos en la posición 5 del anillo de fenilo con un grupo carboxilo, alquilo, sulfonilo o hidroximetilo, son útiles como componentes de los fertilizantes minerales para corregir las deficiencias de hierro en cultivos hidropónicos, fertirrigados y en suelo. En particular, son aplicables en el caso de un suelo de piedra caliza que tenga un valor de pH muy alto, así como una concentración alta de hidrogenocarbonatos.
- 15 Debido a sus altas constantes de estabilidad, son la alternativa deseada a los quelatos de hierro usados comúnmente de ácido etilendiamino-N,N'-di[(*orto*-hidroxifenil)acético] (*o,o*EDDHA), ácido etilendiamino-N,N'-di[(*orto*-hidroximetilfenil)acético] (*o,o*EDDHMA) y ácido etilendiamino-N,N'-di[(2-hidroxi-5-sulfofenil)acético] (EDDHSA).

- 20 La preparación de sales alcalinas de quelatos de hierro de HBED y sus derivados sustituidos en la posición 5 del anillo de fenilo con un grupo metilo o sulfonilo se describió en el documento US 3.038.793. Uno de los procedimientos descritos en él consiste en la adición directa de una solución acuosa de la sal de hierro (FeCl₃) a una solución acuosa del compuesto quelante (HBED o su derivado) en presencia de una base tal como hidróxido de sodio. El quelato se obtiene en forma de una solución acuosa, a partir de la cual se aísla mediante evaporación hasta sequedad. Como un procedimiento alternativo para la preparación del quelato, se menciona una reacción del compuesto quelante en la forma ácida con un hidróxido de hierro recién precipitado, sin describir este procedimiento con más detalle.
- 25

- 30 El documento US 3.758.540 describe tres procedimientos para la preparación de quelatos de hierro de los ácidos N-(2-hidroxibencil)aminopolicarboxílicos sustituidos. El procedimiento descrito como preferido y más sencillo es la reacción del ácido N-(2-hidroxibencil)aminopolicarboxílico en su forma de ácido libre con hidróxido férrico en un medio acuoso, opcionalmente con la adición de un hidróxido de metal alcalino. El hidróxido férrico debe ser recién precipitado a partir de una solución acuosa de una sal férrica, tal como FeCl₃, mediante la adición de una solución acuosa de una base, preferentemente hidróxido de amonio, y la reacción de formación del quelato en sí se lleva a cabo con reflujó y requiere una docena de horas aproximadamente para completarse. El producto final se aísla por concentración y secado de la solución de reacción acuosa. Como alternativa, se menciona un procedimiento que consiste en la preparación de una solución acuosa de una sal férrica tal como cloruro, nitrato, acetato o carbonato,
- 35 seguido por reacción con un agente quelante en forma ácida, alcalinización con hidróxido de amonio y evaporación de la solución de quelato obtenida hasta sequedad. El tercero de los procedimientos descritos consiste en la preparación de una solución acuosa de la sal férrica de un ácido mineral, seguido de reacción con una cantidad equimolar de sal sódica de un agente quelante y evaporación de la solución del quelato férrico así obtenida hasta sequedad.

- 40 Los procedimientos que emplean sales de hierro tiene varias etapas y generan cantidades estequiométricas de los aniones inorgánicos correspondientes de estas sales (p. ej., cloruro, sulfato, nitrato), que son desechos o impurezas de producción en el producto final. Estas impurezas reducen significativamente de forma adicional la solubilidad en agua de los quelatos, que ya es relativamente baja en el caso de quelatos que contienen un grupo fenol en sus moléculas. El uso de una sal de hierro de carbonato provoca problemas con la efervescencia debido a la generación de dióxido de carbono. Además, los quelatos se obtienen en forma de soluciones acuosas que requieren la evaporación del agua, que consume trabajo y energía, con el fin de obtener el producto en la forma sólida.
- 45

- 50 Como una solución del problema de generar cantidades estequiométricas de sales inorgánicas formadas en la reacción de un compuesto quelante con una sal de hierro, se propuso en la técnica anterior un procedimiento que consiste en la reacción de un ácido aminopolicarboxílico con hierro metálico en presencia de un oxidante (aire, oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno).

- 55 En el documento GB1397479 se describe un procedimiento de este tipo para la preparación de quelatos de hierro de ácidos aminopolicarboxílicos alifáticos tales como, p. ej., EDTA, y consiste en disolver hierro metálico particulado que tenga una superficie bien desarrollada, es decir, en forma de polvo, copos, lana o un hilo fino con un diámetro de no más de 1 mm, en una solución acuosa de un ácido aminopolicarboxílico con oxidación simultánea del hierro con oxígeno y peróxido de hidrógeno. El procedimiento debería llevarse a cabo en presencia de sales de hierro solubles o sus quelatos, para promover la disolución del hierro metálico y su reactividad con el agente quelante, lo que da lugar a la presencia de sales de los aniones introducidos en el producto final.

El uso de hierro metálico en forma de polvo en presencia de oxígeno o una solución de peróxido de hidrógeno como oxidante también se describe en el documento EP 0694528A2 para la preparación de quelatos de hierro de ácidos alquilendiamino-N,N'-disuccínicos.

5 En el documento WO 99/37602 también se menciona el uso de hierro metálico en presencia de amoníaco con un ligero exceso de hierro con respecto al agente quelante para la preparación de quelatos de hierro de ácidos alquilendiamino-N,N'-poliacéticos, aunque no se ejemplifica en ningún ejemplo de trabajo.

10 En los procedimientos conocidos que emplean hierro metálico, la proporción de hierro y agente quelante está próxima a la estequiométrica o se usa un ligero exceso del agente quelante. Debido a esto, la velocidad de reacción se ralentiza con el tiempo y existe un riesgo serio de que no reaccione todo el agente quelante. Una modificación de estos procedimientos conocidos mediante el uso del exceso de hierro metálico particulado podría presentar problemas con la retirada del hierro que queda sin reaccionar de la mezcla de reacción, especialmente en el caso de que se use un polvo de hierro finamente dividido. Además, llevar a cabo la reacción de forma discontinua, en un depósito de mezclado, como se propone en el estado de la técnica, podría dar lugar a la formación de espuma cuando se burbujea aire a través de la solución de reacción, dificultando esto el funcionamiento tecnológico.

15 En los procedimientos conocidos que usan hierro metálico, se obtiene el producto en forma de una solución acuosa. Esta forma líquida no es siempre conveniente en el caso de preparaciones comerciales para las aplicaciones de fertilizantes, ya que el transporte del producto final hasta los usuarios finales supone un coste y una carga funcional significativos debido al volumen de producto. Además, debido a la forma líquida del producto final, es imposible añadir el quelato a composiciones de fertilizante sólidas. La forma comercial necesaria para la aplicación en agricultura es, por lo general, una forma sólida que debe diluir el usuario final. Para lograrlo, se concentra la solución acuosa obtenida, dando lugar esto a un aumento del consumo de trabajo y energía del procedimiento, siendo mayor cuanto más diluida esté la solución acuosa.

25 Estos problemas técnicos son incluso más importantes en el caso de la preparación de quelatos de Fe con los agentes quelantes que contienen grupos fenol en sus moléculas, tales como HBED y sus derivados sustituidos en la posición 5 del anillo de fenilo. En los procedimientos de la técnica anterior pueden alcanzarse concentraciones de agentes quelantes alifáticos en agua tan altas como en el intervalo del 30-50 % en peso, y también puede lograrse un intervalo de concentraciones similar del quelato soluble en agua final. Sin embargo, las sales de HBED en sí y de sus derivados, así como sus correspondientes quelatos de Fe(III) son significativamente menos solubles en agua en comparación con los ácidos alquilenaminopolicarboxílicos sin grupos fenólicos. Como consecuencia, la reacción con hierro metálico debería llevarse a cabo en una cantidad de agua mayor para obtener la disolución tanto del agente quelante de partida como del quelato final. Esto daría lugar a la necesidad de retirar grandes cantidades de agua durante la concentración del producto, si se desea la forma sólida. Por ejemplo, si el material de partida para la quelación es el agente quelante en forma de monoclóhidrato, entonces en el caso de HBED y sus derivados, la precipitación del quelato a partir de la solución saturada comienza después de superar la concentración del 10-11 % en peso de quelato en la forma sódica o potásica y del 14-15 % en peso del quelato en la forma de amonio. Cuando se superan estas concentraciones, el medio de reacción se convierte en el sistema de solución de quelato saturada/precipitado de quelato. Además, un problema técnico adicional que limita la posibilidad de llevar a cabo la reacción con exceso de hierro, especialmente con hierro en forma particulada, es que los quelatos de HBED y sus derivados, a diferencia de los quelatos de ácidos alquilenaminopolicarboxílicos tales como EDTA, cuya preparación se describió en los documentos GB1397479 y EP 0694528A2, forman sólidos amorfos y pegajosos en lugar de precipitar a partir de la solución acuosa en la forma cristalina. Por tanto, esta baja solubilidad puede dar lugar a que se supere fácilmente la solubilidad en agua, la precipitación del producto y que se adhiera al hierro particulado usado en los procedimientos descritos en la técnica anterior.

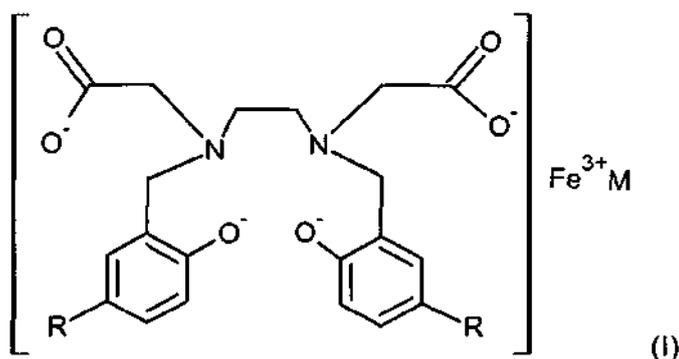
45 Debido a las propiedades beneficiosas de los quelatos de Fe(III) de HBED y sus derivados, todavía existe la necesidad de proporcionar un procedimiento tecnológicamente sencillo, eficaz y económico para la preparación de sales alcalinas de quelatos de Fe(III) de HBED y sus derivados 5-sustituidos en el anillo de fenol, adecuado para una escala industrial y que proporcione el producto con un contenido de otros aniones tan bajo como sea posible y también en la forma sólida preferida.

50 Los problemas técnicos analizados anteriormente se han resuelto mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, que consiste en llevar a cabo la reacción de un agente quelante en una solución acuosa con hierro metálico en forma de un lecho de piezas de hierro en un reactor de flujo, en presencia de un oxidante.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para la preparación tanto de la solución acuosa del quelato como, en la realización preferida, del quelato en forma sólida sin necesidad de concentrar la solución acuosa diluida de ese quelato.

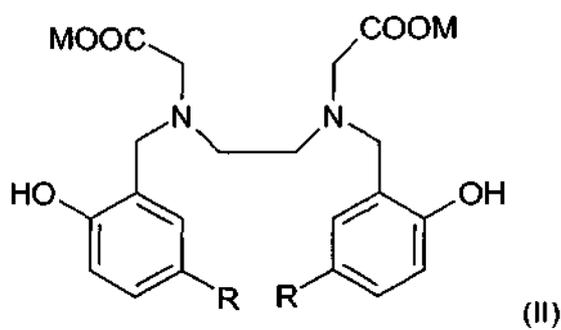
55 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de quelatos de hierro (III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados de fórmula (I)



en la que ambos sustituyentes R tienen el mismo significado y representan H, alquilo C₁-C₄, CH₂OH, SO₃M o COOM y M es un catión de sodio, potasio o amonio, procedimiento que se caracteriza porque

se prepara una solución acuosa de partida de un agente quelante de fórmula (II)



5

en la que R y M son como se define anteriormente,

la solución acuosa se pone en contacto con hierro metálico mediante la circulación de dicha solución acuosa a través del lecho de piezas de hierro metálico en un reactor de flujo mientras se insufla simultáneamente aire u oxígeno a través de la solución acuosa del agente quelante en el reactor de flujo y, opcionalmente, se añade una solución de peróxido de hidrógeno a la solución acuosa del agente quelante recibida desde el reactor de flujo y antes de devolverla al reactor de flujo, mediante lo cual dicha solución acuosa se enriquece continuamente con el quelato de hierro de fórmula (I).

10

A lo largo de esta memoria descriptiva, la solución acuosa circulante de un agente quelante, a la que se añade opcionalmente una solución de peróxido de hidrógeno de forma continua y que se enriquece con el quelato preparado, también se denomina la solución de trabajo. Debería entenderse que ambos términos, es decir "la solución acuosa de un agente quelante" y "una solución de trabajo", pueden usarse indistintamente a lo largo de la presente memoria descriptiva.

15

El aire o el oxígeno desempeñan un papel de oxidante del hierro y se proporcionan al medio de reacción insuflándolos, como burbujeando, a través de la solución acuosa de un agente quelante mientras pasa a través del reactor de flujo.

20

Además, insuflar aire u oxígeno a través del medio de reacción da lugar a que se agite y esto evita que precipite el quelato formado en espacios muertos del lecho y conduce a la conversión uniforme en todo el volumen del lecho del reactor.

Preferentemente, además de aire u oxígeno, en el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse una solución acuosa de peróxido de hidrógeno a una concentración en el intervalo del 3 al 60 % en peso como un segundo agente oxidante. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno se proporciona en la solución acuosa del agente quelante (la solución de trabajo) y se añade a la solución de trabajo después de su salida del reactor de flujo y antes de devolverla al reactor de flujo. Preferentemente, la concentración de peróxido de hidrógeno es del 50 % en peso.

25

En la realización preferida se usa una oxidación combinada, es decir, con solución de peróxido de hidrógeno e insuflando aire o usando solución de peróxido de hidrógeno e insuflando oxígeno.

30

En la realización preferida, cuando se usa una oxidación combinada, a medida que se consume la solución de peróxido de hidrógeno, se repone su cantidad en la solución acuosa circulante (la solución de trabajo) después de

recibirla desde el reactor de flujo y antes de devolverla al reactor de flujo.

El aire o el oxígeno se alimentan al reactor de flujo a un caudal volumétrico de 1 a 40 m³ de aire/h o de 0,25 a 13 m³ de oxígeno/h. Las velocidades de alimentación de la solución de peróxido de hidrógeno y las velocidades de alimentación de oxígeno o aire dependen de las cantidades de los materiales de partida introducidas en la reacción de quelación, así como la concentración del agente quelante de partida. Una cantidad de la solución de peróxido de hidrógeno se ajusta de manera que se proporciona una proporción de agente quelante:oxidante de 1:2-6, suponiendo que la proporción de hierro:agente quelante en el producto final es de 1:1,2, preferentemente de 1:1.

5 La alimentación de la cantidad total de la solución de peróxido de hidrógeno se distribuye a lo largo del tiempo de tal manera que la alimentación debería tener lugar durante un tiempo de 8 a 20 horas, preferentemente de 10 a 14 horas, a una velocidad de alimentación constante.

En función de la concentración del agente quelante en la solución acuosa de partida que circula a través del lecho de hierro metálico, el quelato de hierro de fórmula (I) puede obtenerse en forma de una solución acuosa o de un producto sólido.

15 Por lo tanto, en una primera realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de quelato de hierro de fórmula (I) se fabrica en forma de una solución acuosa.

De acuerdo con la primera realización, la concentración de la solución acuosa de partida del agente quelante está en el intervalo del 1 al 12 % en peso y la circulación de la solución acuosa del agente quelante (la solución de trabajo) se lleva a cabo hasta la conversión completa del agente quelante presente en la solución acuosa, mediante lo cual se produce la solución acuosa del quelato de hierro de fórmula (I) como un producto final.

20 La concentración de partida del agente quelante se ajusta de modo que no supere el límite de solubilidad del quelato obtenido en la solución circulante y para no provocar su precipitación.

Durante la circulación de la solución acuosa del agente quelante, debido a la reacción y el consumo correspondiente del agente quelante, la concentración del quelato de hierro en la solución de trabajo circulante aumenta hasta que se alcanza el estado de saturación de la solución acuosa con el quelato.

25 Poniendo fin a la circulación de la solución acuosa justo después de alcanzar el estado de saturación con el quelato, se obtiene la solución acuosa de quelato, que puede ser el producto final en sí misma o puede evaporarse para obtener el producto sólido, en función del uso previsto.

30 La llegada al estado de saturación (conversión completa del agente quelante) se determina monitorizando de forma regular la concentración de hierro en la solución acuosa circulante, después de recibirla desde el reactor de flujo y antes de devolverla al procedimiento. Se considera que se ha alcanzado el estado de saturación cuando la concentración de hierro no cambia, es decir, no se produce un aumento en su concentración, durante un periodo de tiempo determinado.

35 De forma alternativa, la llegada al estado de saturación puede determinarse monitorizando de forma regular la concentración de agente quelante en la solución de trabajo. Esta concentración puede monitorizarse, por ejemplo, mediante HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia), como bien saben los expertos en la técnica. La circulación de la solución de trabajo se detiene después de obtener una caída constante de la concentración del agente quelante por debajo del valor predeterminado o cuando no se observa ninguna caída significativa de la concentración durante un periodo de tiempo determinado.

40 Después de finalizar la circulación, la solución acuosa es el producto final (si la solución tiene una alta concentración de hierro, puede usarse como tal).

Posteriormente, puede prepararse otra solución de partida del agente quelante y puede llevarse a cabo el siguiente ciclo de procedimiento de acuerdo con la primera realización del procedimiento.

Como apreciará un experto en la técnica, también puede concentrarse la solución acuosa por evaporación del agua con el fin de obtener el producto sólido, si se desea.

45 En una segunda realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de quelato de hierro se fabrica en una forma sólida.

50 De acuerdo con la segunda realización, la concentración de la solución acuosa de partida del agente quelante está en el intervalo del 12 al 25 % en peso, la circulación de la solución acuosa se lleva a cabo hasta que se alcanza la sobresaturación de la solución acuosa circulante con el quelato de hierro, mediante lo cual precipita un quelato de hierro sólido en la solución circulante recibida desde el reactor de flujo y se separa de la solución de trabajo en un depósito de sedimentación y se recoge en su interior. La solución acuosa circulante se alimenta opcionalmente con el agente quelante antes de devolverla al reactor y el precipitado de quelato de hierro sólido recogido se recupera periódicamente del depósito de sedimentación.

- En la segunda realización, la concentración de la solución de partida se ajusta de modo que, a medida que reacciona el agente quelante, se alcanza la sobresaturación de quelato y el quelato precipita en el depósito de sedimentación a partir de la suspensión del quelato en la solución de trabajo. Además, al contrario que en la primera realización, en la que la circulación se lleva a cabo hasta que se consume sustancialmente la totalidad del agente quelante de la solución circulante, en esta segunda realización, en caso necesario, puede reponerse la pérdida del agente quelante debida a su reacción mediante su alimentación continua a la solución de trabajo circulante hasta que se obtiene la cantidad suficiente del precipitado en el depósito de sedimentación. De este modo, se logra la precipitación continua del quelato sólido a medida que se forma. La alimentación del agente quelante se lleva a cabo con el fin de mantener su concentración en la solución circulante en el intervalo de concentraciones tal como en la solución de partida, suponiendo que la concentración del agente quelante en la mezcla de trabajo es una suma del ligando ya quelado y el ligando nuevo añadido en una nueva porción. Después de recibir la solución de trabajo desde el reactor de flujo, el precipitado de quelato se separa de la solución acuosa por decantación en el depósito de sedimentación, la solución acuosa separada se repone opcionalmente con el agente quelante y la solución de peróxido de hidrógeno y se devuelve al reactor de flujo para que siga reaccionando.
- 15 La separación del precipitado de quelato del depósito de sedimentación a medida que se forma evita el depósito del precipitado sobre las piezas metálicas y, simultáneamente, desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de quelato.

Preferentemente, la concentración de la solución de partida del agente quelante varía del 14 al 17 % en peso.

- 20 En la segunda realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la circulación de la solución acuosa y la alimentación opcional con el agente quelante se lleva a cabo habitualmente hasta que se recoge una cantidad del precipitado de quelato de hierro igual a del 5 al 40 % del volumen del depósito de sedimentación. Normalmente, la cantidad de precipitado de quelato de hierro se calcula determinando la altura del depósito de precipitado en el depósito de sedimentación con relación al nivel superior de líquido en el depósito de sedimentación. Después de recoger una cantidad tal de precipitado, se lleva a cabo la recuperación del precipitado recogido del depósito de sedimentación en forma de un producto sólido. Esta cantidad se determina por factores prácticos y económicos, con el fin de realizar la recuperación periódica tan pocas veces como sea posible.

- 30 En el caso en que el agente quelante de la solución de trabajo esté saturado (es decir, consumido) y la cantidad del precipitado recogido en el depósito de sedimentación no sea lo suficientemente grande para llevar a cabo su recuperación, puede seguir llevándose a cabo la circulación, suministrándole a la solución de trabajo porciones subsiguientes del agente quelante para obtener la concentración en el intervalo del 12-25 % en peso, suponiendo que la concentración del agente quelante en la mezcla de trabajo es una suma del ligando ya quelado y el ligando nuevo añadido en la porción nueva, hasta que la cantidad de precipitado sea suficiente para finalizar la circulación y recuperar el precipitado sólido.

- 35 Preferentemente, después recoger del 5 al 40 % en volumen del precipitado de quelato de hierro del depósito de sedimentación y detener la alimentación adicional opcional con el agente quelante, se continúa la circulación de la solución de trabajo y la reacción del agente quelante con hierro hasta obtener una concentración del agente quelante en la solución circulante por debajo del 2 % en peso.

La recuperación periódica del precipitado de quelato de hierro recogido del depósito de sedimentación puede llevarse a cabo, p. ej., por filtración o centrifugación.

- 40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el hierro que constituye el relleno (el lecho) del reactor de flujo está en forma de piezas tales como láminas, placas, hilos, tiras, varillas, losas, barras o elementos de cualquier forma, tales como, p. ej., anillos o tubos, con un tamaño mucho mayor y una superficie mucho menos desarrollada de lo descrito en el estado de la técnica. En particular, se pretende que el término "hierro en forma de piezas" defina hierro en una forma distinta de polvo y lana fina y sin superficie desarrollada. Las piezas de hierro deberían estar no compactadas. La reacción se lleva a cabo con un gran exceso de hierro con relación al agente quelante, a causa de la superficie menos desarrollada. A medida que avanza la reacción y se consume el hierro, se repone periódicamente la cantidad de hierro del lecho del reactor de flujo.

- 50 Preferentemente, el contenido en metales pesados tales como cromo, níquel, plomo, cadmio y carbono en el hierro metálico empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención debería ser lo más bajo posible. Se prefiere usar hierro con bajo contenido en impurezas, por debajo del 0,1 % en peso, fabricado metalúrgicamente y caracterizado por una alta plasticidad y pureza.

- 55 Al contrario que en los procedimientos periódicos conocidos de la técnica anterior que se llevan a cabo con una cantidad de hierro estequiométrica o menos que estequiométrica, llevar a cabo la quelación de hierro con exceso de hierro metálico en un reactor de flujo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención aumenta la velocidad de reacción del agente quelante con el hierro.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, debido al uso de piezas de hierro metálico de superficie baja y el aumento simultáneo de la cantidad de hierro en el reactor, en comparación con los procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, se evita la precipitación del producto de reacción de quelación en el hierro metálico durante el

procedimiento.

Además, se logra una buena conversión del ligando sin necesidad alguna de usar operaciones de filtración para separar el hierro sin reaccionar.

5 Por tanto, como se analiza anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener los quelatos de fórmula (I) tanto en forma de una solución acuosa diluida como en una forma sólida.

En la realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona los quelatos en la forma sólida, siendo la preferida para aplicaciones agroquímicas.

10 La solución acuosa de partida del agente quelante de fórmula (I) puede prepararse disolviendo una sal de sodio, potasio o amonio de fórmula (II) (donde M representa un catión de sodio, potasio o amonio, respectivamente) en agua.

15 De forma alternativa, la solución acuosa del agente quelante puede prepararse disolviendo un clorhidrato o un sulfato de la forma ácida del agente quelante (es decir, un compuesto de fórmula (II), en la que M es un catión de hidrógeno) en agua con la adición de una cantidad estequiométrica de un hidróxido adecuado. Sin embargo, en tal caso, el producto final puede contener cantidades estequiométricas de los iones cloruro o sulfato, que permanecen en la solución después de la neutralización del anión cloruro o sulfato con el hidróxido.

20 Los procedimientos para la preparación de los compuestos de fórmula (II) se conocen bien. En particular, los compuestos de fórmula (II) pueden prepararse, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la publicación N.º WO2009037235A1, por medio de aminación reductora de ácido glioxálico con un compuesto correspondiente no sustituido en átomos de nitrógeno con el grupo carboximetilo, y el aislamiento del compuesto de fórmula (II), en la que M representa H, en la forma de un ácido libre, un clorhidrato o sulfato del ácido libre u, opcionalmente, mediante la conversión del ácido libre en una sal alcalina mediante el tratamiento con una base adecuada, p. ej., hidróxido de sodio, potasio o amonio, en una cantidad suficiente para neutralizar los grupos ácidos presentes en el compuesto.

25 En ambas de estas realizaciones, puede llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención como un proceso en cocorriente, en el que la corriente de la solución acuosa del agente quelante (la solución de trabajo) y la corriente de aire o gas oxígeno se introduce en la parte inferior del reactor y ambas corrientes fluyen en la misma dirección.

30 De forma alternativa, el procedimiento de acuerdo con ambas realizaciones de la invención también puede llevarse a cabo como un procedimiento en contracorriente, en el que la corriente de la solución acuosa y la corriente de aire u oxígeno fluyen en direcciones opuestas; la corriente de gas se introduce en la parte inferior del reactor de flujo, mientras que la solución acuosa del agente quelante se introduce en el reactor de flujo desde la parte superior sobre el lecho y se recibe en la parte inferior del reactor. En un sistema en contracorriente de este tipo, se potencia el contacto de la solución de trabajo con el metal de hierro.

35 Como se analiza anteriormente, la invención proporciona un procedimiento versátil y tecnológicamente sencillo para la preparación de los quelatos de hierro que puede aplicarse fácilmente a escala industrial. El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona el producto de quelato final sin que queden aniones inorgánicos después de la neutralización de las sales de hierro. No es necesario calentar la reacción, evitándose así la descomposición del agente quelante. La reacción es ligeramente exotérmica y avanza a temperaturas que varían de 5 a 55 °C, preferentemente de 20 a 55 °C. El aumento espontáneo de la temperatura hasta los 55 °C se observa debido al efecto exotérmico cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de peróxido de hidrógeno. No se produce la formación de espuma, lo que, de otro modo, dificultaría el funcionamiento del procedimiento. Se obtiene un producto con una alta concentración del micronutriente (hierro) tras secar el producto líquido o el producto sólido recuperado por filtración. Debido a la circulación de la solución de trabajo a la reacción, con o sin reponerla con una nueva porción del agente quelante, se reduce el consumo de agua.

45 Una ventaja y versatilidad del procedimiento consiste en la posibilidad de la fabricación del quelato de hierro, de acuerdo con las necesidades, tanto en la forma de solución como en la forma sólida, sin necesidad de concentrar la solución acuosa. En el procedimiento de acuerdo con la invención, esto se logra ajustando de forma apropiada la concentración de partida del agente quelante.

Breve descripción de los dibujos

50 El procedimiento de la invención se describirá con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, debería entenderse que el procedimiento de acuerdo con la invención no se limita a las realizaciones particulares presentadas esquemáticamente en los dibujos.

En los dibujos, la fig. 1 presenta un diagrama de flujo de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, llevado a cabo en una instalación en cocorriente, en el que el producto se fabrica en forma de una solución acuosa.

La fig. 2 presenta un diagrama de flujo de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, llevado a cabo en una instalación en cocorriente, en el que el producto se fabrica en la forma sólida.

De acuerdo con la realización ilustrada en la fig. 1, en la que se prepara el producto como la solución acuosa, la solución acuosa del agente quelante de partida con la concentración apropiada en el intervalo del 1 al 12 % en peso se prepara en un depósito de mezclado **1** equipado con un agitador **2**. Con este propósito, se coloca el agente quelante en una forma de sal alcalina, una forma de ácido libre o una forma de sal de clorhidrato o sulfato en el depósito de mezclado **1**. Al agente quelante en la forma de sal alcalina, se le añade agua hasta su completa disolución. Al agente quelante en la forma de ácido o la forma de sal de clorhidrato o sulfato, se le añade agua junto con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio, potasio o amonio necesaria para la completa disolución del agente quelante y suficiente para neutralizar los grupos ácidos presentes en el agente quelante de partida. La concentración del agente quelante se ajusta en función de la solubilidad en agua del agente quelante específico usado, con el fin de obtener una solución homogénea. El valor de pH de la solución varía de 5,5 a 9.

En el reactor de flujo **3** de tipo de columna cilíndrica, fabricado de un material químicamente resistente y equipado con una plancha o una placa **4** perforada colocada de forma transversal, un relleno que consiste en un lecho **5** de hierro metálico en forma de piezas con una superficie escasamente desarrollada, es decir, láminas, virutas, losas, tiras, hilos, barras planas o perfiles. La plancha **4** perforada puede ser una bandeja de tamiz, una rejilla con un tamaño de malla apropiado y medios similares, que proporcione un soporte rígido y firme para sujetar el lecho de hierro y que, simultáneamente, permita que la solución acuosa del agente quelante fluya a través de los orificios de la plancha. Se usa un exceso de hierro metálico con relación a la cantidad del agente quelante introducida. La solución del agente quelante preparada anteriormente se alimenta desde el depósito de mezclado **1** a través de una entrada **6**, situada entre una parte inferior **7** del reactor **3** y la plancha **4**, usando una bomba de circulación **8**. Esta solución llena los espacios vacíos del lecho **5** de hierro hasta que se llena completamente el sistema y se alcanza el nivel de una salida de desagüe **9**, que drena la solución acuosa del reactor de flujo. La salida **9** está situada por debajo del límite superior del lecho **5** de hierro metálico y conectada con el depósito de mezclado **1**. Después de llenar completamente el sistema, comienza la alimentación de aire u oxígeno comprimido a través de una tubería **10** al espacio **11** entre la parte inferior **7** del reactor **3** y la plancha **4**, y la insuflación del gas introducido en forma de burbujas en la solución acuosa del reactor por un medio de burbujeo **12** que puede ser un rociador, un difusor de cualquier tipo, tal como un difusor de tubo, un difusor de disco, un difusor de membrana, un difusor cerámico y cualquier dispositivo similar. Simultáneamente, comienza la alimentación de la solución de peróxido de hidrógeno al depósito de mezclado **1** si ha de usarse.

La solución acuosa del agente quelante rebosa (se descarga por gravedad) del reactor **3** a través de la salida **9** hacia el depósito de mezclado **1**. De este modo, la solución acuosa se recibe desde el reactor de flujo y se reintroduce en el depósito de mezclado **1**, donde se repone con la solución de peróxido de hidrógeno, en caso necesario, y también se homogeneiza por mezclado.

A medida que se consume el hierro del lecho **5**, también se repone periódicamente su cantidad.

La circulación de la solución de trabajo a través del lecho **5** de hierro en el ciclo del depósito de mezclado **1** - el reactor **3** - el depósito de mezclado **1** se lleva a cabo de forma continua usando la bomba de circulación **8** que tiene un rendimiento de desde 100 l hasta 40 m³ de la solución/hora (en función de la resistencia de flujo, determinada por el tamaño de las piezas de hierro y la altura del lecho, así como el volumen del agente quelante en el depósito de mezclado **1**) hasta que se completa la quelación. Con el fin de determinar el progreso de la quelación se determina el contenido en hierro disuelto en la solución de trabajo. Con este propósito, se toma una muestra de la solución de trabajo y se ensaya analíticamente la concentración de hierro. El procedimiento preferido de determinación es la espectrometría de absorción atómica (EAA), pero puede emplearse cualquier procedimiento analítico usado para ensayar el hierro. Se considera que la reacción completa del agente quelante y el final de la quelación es el estado en el que la concentración de hierro en la solución ya no aumenta, es decir, no se observa analíticamente un aumento adicional de esta concentración en la solución de trabajo durante un periodo de tiempo determinado, p. ej., durante un periodo de aproximadamente 2 horas.

De forma alternativa, puede determinarse la concentración del agente quelante por HPLC. Las condiciones ejemplares de las medidas de HPLC son las siguientes:

Un sistema de HPLC de Dionex (bomba: P680; termostato de columna: TCC-100; detector UV de haz de fotodiodos: PDA-100; automuestreador: ASI-100; columna: C-18 Hypersil GOLD (150 x 4,6 mm, tamaño de partícula: 5 micrómetros); temperatura: 20 °C.

Fase móvil: 20 ml de hidróxido de terc-butilamonio + 650 ml de agua + 300 ml de acetonitrilo; valor de pH de la mezcla: 6,0; caudal de eluyente: 1 ml/min; longitud de onda de análisis: 280 nm.

Una vez completada la reacción de quelación, las soluciones que quedan en el reactor de flujo **3** y el depósito de mezclado **1** se drenan a través de las salidas **13** y **14**, respectivamente, y se filtran a presión usando un filtro **15** con el fin de separar cualquier impureza mecánica. El filtrado puede ser el producto de reacción final o se somete a secado con el fin de obtener el quelato en la forma sólida.

La instalación presentada en la fig. 2, en la que el producto se fabrica en la forma sólida, tiene elementos idénticos a los de la instalación de la fig. 1, excepto porque se sitúa un depósito de sedimentación **16** (por ejemplo, un depósito equipado con un agitador) entre la salida de desagüe **9** del reactor **3** y el depósito de mezclado **1**, de forma que el flujo por gravedad de la solución de trabajo desde el reactor **3** al depósito de mezclado **1** se lleva a cabo a través del depósito de sedimentación **16**. El depósito de sedimentación **16** está conectado al depósito de mezclado **1** por medio de una salida de desagüe **17** situada en la parte superior, de modo que puede drenarse por gravedad el líquido desde el depósito de sedimentación **16** al depósito de mezclado **1**. El depósito de sedimentación **16** también tiene una salida **18** situada en la parte inferior, preferentemente en el fondo, que se usa para drenar el precipitado a un separador **19** de tipo sólido-líquido. El separador **19** puede ser, por ejemplo, un filtro a presión o una centrífuga. El drenaje del precipitado del depósito de sedimentación **16** al separador **19** se lleva a cabo periódicamente a medida que se acumula el precipitado.

El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga al procedimiento ilustrado en la fig. 1, excepto porque la concentración de partida del agente quelante en la solución de trabajo circulante es del 12 al 25 % en peso, preferentemente del 14-17 % en peso y, después de obtener la solución de quelato saturada, el proceso continúa hasta la sobresaturación y el comienzo de la precipitación del quelato insoluble en la solución de trabajo debida a que se supera el producto de solubilidad, y la pérdida del agente quelante en la solución, a medida que reacciona, se repone sucesivamente alimentando el agente quelante en el depósito de mezclado **1**.

La circulación de la solución de trabajo a través del reactor **3** se lleva a cabo a través del depósito de sedimentación **16** y después el depósito de mezclado **1**. La solución de trabajo que contiene quelato fluye por gravedad desde el reactor de flujo **3** a través de la salida desagüe **9** al depósito de sedimentación **16**. En el depósito de sedimentación **16**, el quelato de hierro(III) sólido precipitado se separa de la mezcla de reacción por sedimentación. El precipitado de quelato cae al fondo del depósito de sedimentación **16** y la solución, que no contiene nada de precipitado en suspensión o contiene una cantidad significativamente menor del precipitado en suspensión, fluye por gravedad desde el depósito de sedimentación **16** al depósito de mezclado **1**, donde se enriquece con la siguiente porción del agente quelante y, opcionalmente, con la solución de peróxido de hidrógeno y se suministra mediante la bomba de circulación **8** al reactor de flujo **3** de nuevo.

El procedimiento se lleva a cabo hasta que se obtiene el precipitado de quelato de hierro en la mezcla presente en el depósito de sedimentación **16** en la cantidad del 5 al 40 % en volumen, preferentemente del 30 al 35 % en volumen, medida mediante la altura de la capa de precipitado en el depósito de sedimentación **16** con respecto al nivel superior del líquido en el depósito de sedimentación **16**. Esta cantidad se determina por motivos prácticos y económicos, es decir, la separación del precipitado debería llevarse a cabo en los intervalos de tiempo óptimos. Si aún no se logran la saturación completa (es decir, el consumo) del agente quelante en la solución de trabajo y la cantidad apropiadamente grande del precipitado en el depósito de sedimentación **16**, se alimenta la siguiente porción del agente quelante en el depósito de mezclado **1**, así como, opcionalmente, la siguiente porción de la solución de peróxido de hidrógeno. Después de obtener la cantidad apropiada del quelato en la solución, se detiene la alimentación del agente quelante al interior del depósito de mezclado **1** y continúa la circulación adicional de la solución de trabajo hasta que se obtiene la concentración del agente quelante en el intervalo del 0,5 al 2 % en peso. Se lleva a cabo una medida de la concentración del agente quelante tomando muestras periódicamente de la mezcla del depósito de mezclado **1** y realizando un análisis cuantitativo del agente quelante, preferentemente mediante HPLC. El estado de saturación completa se logra cuando la concentración del agente quelante en la solución de trabajo disminuye por debajo del 1 % en peso.

Después de completar la quelación, se separa una mezcla del quelato de hierro(III) sólido y la solución de trabajo presente en el depósito de sedimentación **16** en un separador **19**, por ejemplo, por filtración a presión o centrifugación, con el fin de recuperar el quelato sólido. El eluato **20** obtenido durante la separación, que es la solución de quelato saturada en la solución de trabajo, se devuelve al depósito de mezclado **1**, donde se enriquece con una nueva porción del agente quelante, y el conjunto es una materia prima para el siguiente ciclo de fabricación.

El precipitado recuperado **21** se seca y es el producto de reacción final.

El procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra adicionalmente más específicamente en los siguientes ejemplos no limitantes con referencia a la fig. 1 (para los ejemplos 1 y 2) y a la fig. 2 (para los ejemplos 3 a 6).

50 Ejemplo 1

Preparación de la solución de sal de sodio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético (HBED)

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 1. Se preparó una solución del agente quelante a pH = 7 en el depósito de mezclado **1** disolviendo 446,4 g (1,05 mol) de clorhidrato de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético en 4000 ml de H₂O y 133 ml de NaOH al 50 % p/p (2,54 mol). Se colocaron 1117,4 g de Fe (20 mol) en forma de virutas con dimensiones de 2x5x7 cm en el reactor de flujo **3** sobre la plancha **4**. Comenzó la alimentación de la solución de agente quelante desde el depósito de mezclado **1** al reactor de flujo **3** usando la bomba de circulación **8**. Una vez que se llenó el reactor de flujo **3** y la solución alcanzó el nivel

de desagüe **9** situado por debajo del límite superior del lecho **5** de hierro, comenzó el flujo por gravedad de la solución de trabajo a través del desagüe **9** y comenzó su recirculación al interior del depósito de mezclado **1**. Después, comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno al depósito de mezclado **1** y el aire al espacio por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno en la cantidad de 121 ml de H₂O₂ al 50 % p/p (2,16 mol) a un caudal de 17 ml/h y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho en el reactor de flujo a un caudal de 0,2 l/s. El caudal volumétrico de la solución a través del lecho de hierro fue de 100 l/h. El procedimiento de quelación se llevó a cabo durante 12 horas. Se obtuvieron 3400 ml de la solución de FeHBEDNa a una concentración del 10,1 % en peso. Después de secar la solución obtenida en un evaporador a vacío a 80 °C, se obtuvieron 340 g del producto. El ensayo del producto fue del 9,0 % en hierro(III), el 0,3 % en hierro(II) y el 11 % en cloruro, en peso.

Ejemplo 2

Preparación de la solución de sal de potasio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-metilbencil)-etilendiamino-N,N'-diacético (HBED)

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 1. Se preparó una solución del agente quelante a pH = 7 en el depósito de mezclado **1** disolviendo 120 g (0,265 mol) de clorhidrato de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-metilbencil)etilendiamino-N,N'-diacético en 2000 ml de H₂O y 50 ml de KOH al 50 % p/p (0,667 mol). Se colocaron 3 kg de hierro (53,7 mol de Fe) en forma de láminas con dimensiones de 1x2x0,05 cm en el reactor de flujo **3** sobre la plancha **4**. Después de llenar el reactor de flujo **3** con la solución del agente quelante y obtener la recirculación de la solución de trabajo hacia el depósito de mezclado **1**, se comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno en el depósito de mezclado **1** y el burbujeo de aire en el espacio **11** por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno en la cantidad de 51 ml de H₂O₂ al 50 % p/p (0,893 mol) a un caudal de 8,5 ml/h y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho **5** en el reactor de flujo a un caudal de 0,2 l/s. El caudal volumétrico de la solución a través del lecho **5** de hierro fue de 100 l/h. El procedimiento de quelación se llevó a cabo durante 6 horas. Se obtuvieron 2285 ml de la solución de sal de potasio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-metilbencil)-etilendiamino-N,N'-diacético a una concentración del 5,9 % en peso. Después de secar la solución obtenida en un evaporador a vacío a 80 °C, se obtuvieron 200 g del producto. El ensayo del producto fue del 9,0 % en hierro(III), el 0,5 % en hierro(II) y el 4,7 % en cloruro, en peso.

Ejemplo 3

Preparación de la solución de sal de amonio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético (HBED)

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 2. Se preparó una solución del agente quelante a pH = 7 en el depósito de mezclado **1** disolviendo 440 g (1,04 mol) de clorhidrato de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético en 2200 ml de H₂O y 175 ml de NH₃ ac. Al 25 % (2,33 mol). Se colocó un lecho de 3 kg de hierro (53,7 mol de Fe) en forma de varillas no compactadas sobre la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Después de llenar el reactor de flujo **3** con la solución del agente quelante y obtener la recirculación de la solución de trabajo hacia el depósito de mezclado **1**, se comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno en el depósito de mezclado **1** y el burbujeo de aire en el espacio **11** por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno en una cantidad de 119 ml de H₂O₂ al 50 % (2,13 ml) a un caudal de 40 ml/h y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho **5** del reactor de flujo **3** a un caudal de 0,4 l/s. El caudal volumétrico de la solución de trabajo a través del lecho **5** de hierro fue de 300 l/h. Después de saturar con hierro el agente quelante disuelto, se alimentaron cantidades adicionales de clorhidrato de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético (273 g), amoníaco (109 ml de la solución al 25 % en peso) y 150 ml de la solución de peróxido de hidrógeno al 50 % p/p a una velocidad de 40 ml/h en el depósito de mezclado **1** en cuatro porciones. 3 horas después de añadir la última porción del agente quelante y amoníaco, comenzó la monitorización de la concentración del agente quelante sin reaccionar en el depósito de mezclado **1** mediante análisis por HPLC. La circulación de la solución de trabajo se detuvo cuando la concentración del agente quelante en la mezcla de trabajo cayó hasta el 1,5 % en peso. La cantidad del precipitado en el depósito de sedimentación **16** fue del 28 % en volumen.

El precipitado separado y recogido en el depósito de sedimentación **16** se filtró a presión y se secó en un evaporador a vacío para proporcionar 360 g del precipitado. El filtrado obtenido se devolvió al depósito de mezclado **1**. El ensayo del producto fue del 10,0 % en hierro(III), el 1 % en hierro(II) y el 1,6 % en cloruro, en peso.

Ejemplo 4

Preparación de la solución de sal de sodio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-sulfobencil)-etilendiamino-N,N'-diacético

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 2. Se introdujo ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-sulfobencil)etilendiamino-N,N'-diacético sólido (300 g, 0,547 mol) en el depósito de mezclado **1**. Se añadieron 1500 ml de H₂O y 172 ml de NaOH al 50 % p/p (3,28 mol), para obtener una solución de pH = 7,2. Se

colocaron 2 kg de hierro en formar de losas (35,8 mol de Fe) sobre la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Después de llenar el reactor de flujo con la solución y obtener la recirculación de la solución de trabajo desde el depósito de sedimentación **16** al depósito de mezclado **1**, se comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno en el depósito de mezclado **1** y el burbujeo de aire en el espacio **11** por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno en la cantidad de 105 ml de H₂O₂ al 50 % p/p (1,84 mol) a un caudal de 21 ml/h y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho **5** en el reactor de flujo **3** a un caudal de 0,2 l/s. El caudal volumétrico de la solución a través del lecho **5** de hierro fue de 150 l/h. Se monitorizó la concentración del agente quelante libre en el depósito de mezclado **1** mediante análisis de HPLC. El ciclo de trabajo finalizó cuando la concentración del agente no quelado resultó ser del 1,2 % en peso y la cantidad del precipitado en el depósito de sedimentación **16** fue del 16 % en volumen. El precipitado separado y recogido en el depósito de sedimentación **16** se filtró a presión y se secó en un evaporador a vacío para proporcionar 250 g del precipitado. El filtrado se devolvió al depósito de mezclado **1**. El ensayo del producto fue del 7,0 % en hierro(III) y el 0,5 % en hierro(II), en peso.

Ejemplo 5

Preparación de la solución de sal de sodio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-carboxibencil)-etilendiamino-N,N'-diacético

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 2. Se preparó una solución del agente quelante con pH = 7 en el depósito de mezclado **1** disolviendo 500 g (1,05 mol) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-carboxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético en 2000 ml de H₂O y 330 ml de NaOH al 50 % p/p (6,3 mol). Se colocó un lecho de 3 kg de hierro (53,7 mol de Fe) en forma de hilos distribuidos sueltos en el reactor de flujo **3**. Después de llenar el reactor de flujo **3** con la solución y obtener la recirculación de la solución de trabajo hacia el depósito de mezclado **1**, se comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno en el depósito de mezclado **1** y el burbujeo de aire en el espacio **11** por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno en la cantidad de 201 ml de H₂O₂ al 50 % p/p (3,54 mol) a un caudal de 29 ml/h y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho **5** del reactor de flujo **3** a un caudal de 0,3 l/s. El caudal volumétrico de la solución a través del lecho **5** de hierro fue de 200 l/h. Se monitorizó la concentración del agente quelante libre en el depósito de mezclado **1** mediante análisis de HPLC. El ciclo de trabajo finalizó cuando la concentración del agente no quelado resultó ser del 0,9 % en peso y la cantidad del precipitado en el depósito de sedimentación **16** alcanzó el 24 % en volumen. El precipitado recogido en el depósito de sedimentación **16** se filtró a presión y se secó en un evaporador a vacío para proporcionar 462 g del precipitado. El filtrado obtenido se recirculó al depósito de mezclado **1**. El ensayo del producto fue del 8,0 % en hierro(III) y el 0,45 % en hierro(II), en peso.

Ejemplo 6

Preparación de la solución de sal de sodio de quelato de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-metilbencil)-etilendiamino-N,N'-diacético

El procedimiento se llevó a cabo en la instalación en cocorriente ilustrada en la fig. 2. Se preparó una solución del agente quelante a pH = 7 en el depósito de mezclado **1** disolviendo 300 g (0,662 mol) de clorhidrato de ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-metilbencil)etilendiamino-N,N'-diacético en 1800 ml de H₂O y 138 ml de NaOH al 50 % p/p (2,63 mol). Se colocó un lecho de 2,5 kg de hierro (44,8 mol de Fe) en forma de varillas sobre la plancha perforada **4** en el reactor de flujo **3**. Después de llenar el reactor de flujo con la solución y obtener la recirculación de la solución de trabajo hacia el depósito de mezclado **1**, se comenzó la alimentación simultánea de la solución de peróxido de hidrógeno en el depósito de mezclado **1** y el burbujeo de aire en el espacio **11** por debajo de la plancha **4** en el reactor de flujo **3**. Se alimentó la solución de peróxido de hidrógeno a un caudal de 42 ml/h en una cantidad de 126 ml de H₂O₂ al 50 % p/p (2,23 mol) y se llevó a cabo el burbujeo de aire a través del lecho **5** en el reactor de flujo **3** a un caudal de 0,2 l/s. El caudal volumétrico de la solución a través del lecho **5** de hierro fue de 100 l/h. Se monitorizó la concentración del agente quelante libre en el depósito de mezclado **1** mediante análisis de HPLC. El ciclo de trabajo finalizó cuando la concentración del agente quelante sin reaccionar en el depósito de sedimentación **16** resultó ser del 1,1 % en peso y la cantidad del precipitado alcanzó el 35 % en volumen. El precipitado separado y recogido en el depósito de sedimentación **16** se filtró a presión y se secó en un evaporador a vacío para proporcionar 260 g del precipitado. El filtrado se recirculó al depósito de mezclado **1**. El ensayo del producto fue del 8,0 % en hierro(III) y del 0,2 % en hierro(II) y el 2,3 % en cloruro, en peso.

Ejemplo 7

Uso de los quelatos de hierro obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención

1. Aplicación de FeHBED para la fertilización de soja - el experimento se llevó a cabo en la cámara climática de crecimiento de plantas

El experimento se realizó usando las semillas de soja (*Glycine max* L.) var. Stine 0480. Se siguió un procedimiento de germinación de semillas estándar. Antes de comenzar el experimento, las semillas se lavaron exhaustivamente con agua (30 minutos). Las semillas limpias se colocaron entre dos láminas de un papel de celulosa empapado con agua. Las semillas germinaron durante dos días en una cámara climática a una temperatura de 30 °C y una

5 humedad del 60 %, sin acceso a la luz. Transcurrido ese tiempo, las plántulas en una etapa de desarrollo similar se colocaron en bandejas perforadas flotando sobre recipientes que contenían 10 l de la solución de nutrientes diluida durante cuatro días, seguido de tres días más usando una solución que contenía micronutrientes, pero sin hierro. La composición de la solución de nutrientes era: $\text{Ca}(\text{NCO}_3)_2$ 1 mM, KNO_3 0,90 mM, MgSO_4 0,30 mM, KH_2PO_4 0,10 mM, MnSO_4 2,5 μM , CuSO_4 1,0 μM , ZnSO_4 10 μM , NiCl_2 1,0 μM , CoSO_4 1,0 μM , Na_2EDTA 115,5 μM , KOH 231 μM , NaCl 35 μM , H_3BO_3 10 μM , Na_2MoO_4 0,05 μM y sal sódica de ácido N-(2-hidroxietil)piperazin-N'-(2-etanosulfónico) (HEPES) 0,1 mM. El valor de pH se ajustó a 7,5 usando KOH 1 M. Se llenaron macetas de 1 litro con tierra y arena en una proporción de volumen de 2:1. Las plantas de prueba se trasplantaron a las macetas así preparadas, 3 plantas por cada maceta. El experimento se llevó a cabo siguiendo el ciclo diario del crecimiento de las plantas: 16 h diurnas (30 °C, 50 % de humedad) y 8 h nocturnas (25 °C, 70 % de humedad).

15 Siete días después de trasplantar las plantas a las macetas, se observaron síntomas de clorosis. La parte restante del experimento tenía como objetivo la comparación de la eficacia del rendimiento del FeHBED con el del FeEDDHA disponible comercialmente. Con este propósito, se prepararon soluciones de FeHBED y FeEDDHA, en las que se usó el isótopo de hierro ^{57}Fe . Las concentraciones de ^{57}Fe en las dosis fueron de 0, 1,7, 3,4, 8,4, 16,8, 25,1 y 41,9 $\mu\text{moles de } ^{57}\text{Fe/kg}$ de tierra. Cada dosis se aplicó por duplicado. Adicionalmente, se realizó una prueba en blanco (sin el hierro) para tres macetas.

La tabla 1 resume los resultados de materia seca de los brotes que sobresalen del suelo (hojas y tallos) para las plantas recogidos después de cada aplicación de soluciones de hierro de diversas concentraciones para dos tomas de muestras.

20 Tabla 1. Materia seca de planta (g/planta) para cada aplicación y dosis en ambas tomas de muestras

Dosis ($\mu\text{moles de } ^{57}\text{Fe/kg}$ de tierra)	Peso seco del brote (g/planta)				Peso seco de la raíz (g/3 plantas)	
	Toma de muestra 1		Toma de muestra 2		o,oEDDHA	HBED
	o,oEDDHA	HBED	o,oEDDHA	HBED		
0	0,77	0,77	2,15	2,15	0,40	0,40
1,7	0,88	0,73	2,08	2,20	0,44	0,33
3,4	0,79	0,79	2,92	2,83	0,51	0,53
8,4	0,87	0,91	2,03	2,62	0,49	0,56
16,8	0,84	0,72	2,56	3,19	0,53	0,51
25,1	0,81	0,92	2,73	2,66	0,59	0,43
41,9	0,86	0,79	3,20	2,63	0,49	0,49

A partir de la comparación de los datos resumidos en la tabla 1 para HBED/ $^{57}\text{Fe}^{3+}$ y o,oEDDHA/ $^{57}\text{Fe}^{3+}$, se puede concluir que no existen diferencias evidentes en los pesos en seco de los brotes de las plantas de prueba.

El índice SPAD

25 El índice SPAD (una medida del verdor de las hojas) se determinó cada dos días durante todo el experimento. La tabla 2 muestra la dependencia del índice SPAD (para el segundo y tercer nivel de follaje empezando desde abajo) de la cantidad de hierro introducida con los quelatos HBED/ $^{57}\text{Fe}^{3+}$ y o,oEDDHA/ $^{57}\text{Fe}^{3+}$ al final del experimento.

Tabla 2. La dependencia del índice SPAD de una cantidad de hierro en la dosis al final del experimento.

La concentración de $^{57}\text{Fe}^{3+}$ en una dosis [$\mu\text{moles de } ^{57}\text{Fe/kg}$ de tierra]	2º nivel de follaje		3º nivel de follaje	
	El índice SPAD para HBED	El índice SPAD para EDDHA	El índice SPAD para HBED	El índice SPAD para EDDHA
0	22,08	22,08	24,09	24,09
1,7	29,58	37,92	34,09	43,18
3,4	28,75	34,58	35,91	40,00
8,4	42,50	31,67	43,18	36,82

(continuación)

16,8	27,92	32,92	37,73	40,46
25,1	27,92	37,08	37,73	37,73
41,9	29,17	38,75	43,64	44,55

No se observaron diferencias significativas en los valores del índice SPAD para ninguno de los dos niveles de follaje usando ambas formulaciones, es decir, o, oEDDHA/⁵⁷Fe³⁺ y HBED/⁵⁷Fe³⁺.

2. Pruebas de campo

5 La comparación incluyó dos agentes de quelato para complementar deficiencias de hierro: HBED/Fe³⁺, así como el EDDHA/Fe³⁺ altamente purificado disponible comercialmente. Los estudios se llevaron a cabo en dos campos en los que la tierra tenía un pH alcalino, así como una alta concentración de iones de calcio. Los quelatos se aplicaron directamente a la tierra mediante un gotero introducido en la tierra.

Campo de pruebas N.º 1

10 Nectarinos de 10 años, variedad "Zephyr" injertados sobre el portainjertos GF677

Los quelatos se aplicaron en las concentraciones siguientes:

- EDDHA/Fe³⁺: concentración alta (0,9 g de hierro quelado/árbol)
- HBED/Fe³⁺: concentración baja (0,45 g de hierro quelado/árbol)
- HBED/Fe³⁺: concentración alta (0,9 g de hierro quelado/árbol)

15 - ensayo de control: sin Fe

Las soluciones de quelato de diversas concentraciones se aplicaron en tres porciones (50 %, 30 % y, finalmente, el 20 % de la dosis total, respectivamente) directamente al suelo por debajo del gotero.

Campo de pruebas N.º 2

20 Melocotoneros (*Prunus persica* var. pletycarpa) de 7 años injertados en el portainjertos GF677 con síntomas visibles de clorosis

Los quelatos se aplicaron en las concentraciones siguientes:

- EDDHA/Fe³⁺: concentración alta (0,9 g de hierro quelado/árbol)
- HBED/Fe³⁺: concentración alta (0,9 g de hierro quelado/árbol)
- ensayo de control: sin Fe

25 Las soluciones de quelato se administraron directamente al suelo por debajo del gotero. En este caso, se aplicaron las dosis completas de los quelatos en una porción. Los síntomas de clorosis fueron visibles al comienzo del experimento.

Determinación del índice SPAD

Campo de pruebas N.º 1

30 El índice SPAD se midió aproximadamente cada dos semanas: en los días 14, 29, 44, 61, 88 y 99 después de la aplicación de los quelatos.

Tabla 3. El índice SPAD de las ramas fructificantes de los árboles para diversas dosis de los quelatos aplicados

Ensayo de control						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	36,00	37,45	36,80	36,00	33,82	32,45
HBED/Fe ³⁺ 0,45						

ES 2 389 579 T3

(continuación)

Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	36,46	37,82	37,09	36,54	38,64	37,36
HBED/Fe ³⁺ 0,90						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	35,45	37,91	37,27	37,64	39,73	37,27
EDDHA/Fe ³⁺ 0,90						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	36,00	37,00	37,82	37,82	39,09	38,91

Tabla 4. El índice SPAD de las ramas no fructificantes de los árboles para diversas dosis de los quelatos aplicados

Ensayo de control						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	35,54	35,08	35,31	33,15	34,69	31,62
HBED/Fe ³⁺ 0,45						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	34,39	36,46	34,46	34,69	37,46	36,54
HBED/Fe ³⁺ 0,90						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	35,69	35,77	36,54	33,69	39,00	37,46
EDDHA/Fe ³⁺ 0,90						
Días después de la aplicación del quelato	14	29	44	61	88	99
El índice SPAD	35,69	37,77	36,23	35,15	37,38	36,92

5 Las tablas 3 y 4 resumen los resultados de la medida del índice SPAD para ramas fructificantes y no fructificantes de los árboles para diversas dosis de los quelatos aplicados. Las mayores diferencias se observan para el ensayo de control en ambos casos. Los valores del índice SPAD obtenidos para HBED/Fe³⁺ y EDDHA/Fe³⁺ son comparables. El quelato HBED/Fe³⁺ reduce eficazmente los síntomas de clorosis.

Campo de pruebas N.º 2

10 Las muestras para la determinación del índice SPAD de hojas se tomaron aproximadamente cada dos semanas (en los días 0, 20, 40 y 63 después de la aplicación de los quelatos).

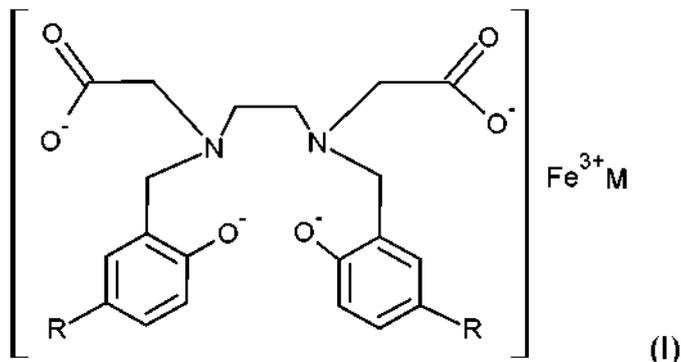
Tabla 5. La variación del índice SPAD de hojas para los árboles del campo de pruebas N.º 2, usando diversas concentraciones de los quelatos.

Ensayo de control				
Días después de la aplicación del quelato	0	20	40	63
Δ del índice SPAD	0	-6,25	4,25	1,50
HBED/Fe ³⁺ 0,9				
Días después de la aplicación del quelato	0	20	40	63
Δ del índice SPAD	0	11,50	16,75	16,23
EDDHA/Fe ³⁺ 0,9				
Días después de la aplicación del quelato	0	20	40	63
Δ del índice SPAD	0	13,00	17,50	17,25

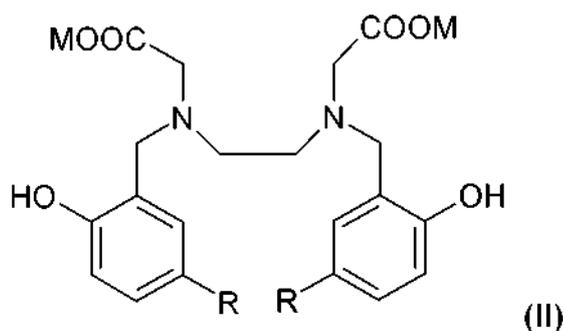
- 5 La comparación de los resultados resumidos en la tabla 5 no muestra ninguna diferencia significativa entre el uso de HBED/Fe³⁺ y EDDHA/Fe³⁺. Los incrementos del índice SPAD (Δ del índice SPAD) para las hojas son mucho menores en el caso del ensayo de control. El HBED/Fe³⁺ puede usarse con éxito contra deficiencias de hierro en tierras con pH alcalino, así como de alta concentración de iones de calcio.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de quelatos de hierro(III) de ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético y sus derivados de fórmula (I)



5 en la que ambos sustituyentes R tienen el mismo significado y representan H, alquilo C₁-C₄, CH₂OH, SO₃M o COOM y M es un catión de sodio, potasio o amonio, caracterizado porque se prepara una solución acuosa de partida del agente quelante de fórmula (II)



en la que R y M son como se define anteriormente,

10 la solución acuosa se pone en contacto con hierro metálico mediante la circulación de dicha solución acuosa a través del lecho de piezas de hierro metálico en un reactor de flujo mientras se insufla simultáneamente aire u oxígeno a través de la solución acuosa del agente quelante en el reactor de flujo y, opcionalmente, se añade una solución de peróxido de hidrógeno a la solución acuosa del agente quelante recibida desde el reactor de flujo y antes de devolverla al reactor de flujo, mediante lo cual dicha solución acuosa se enriquece continuamente con el quelato de hierro de fórmula (I).

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la solución de peróxido de hidrógeno se añade a la solución acuosa del agente quelante recibida desde el reactor de flujo y antes de devolverla al reactor de flujo.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno está en el intervalo del 3 al 60 % en peso.

20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 en el que la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno es del 50 % en peso.

5. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 en el que la concentración del agente quelante en la solución acuosa de partida está en el intervalo del 1 al 12 % en peso y la circulación de la solución acuosa del agente quelante se lleva a cabo hasta la conversión completa del agente quelante, mediante lo cual se obtiene la solución acuosa del quelato de hierro como un producto final.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que la solución acuosa final se concentra adicionalmente en un producto sólido.

30 7. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración del agente quelante en la solución acuosa de partida está en el intervalo del 12 al 25 % en peso, la circulación de la solución acuosa se lleva a cabo hasta la sobresaturación de la solución acuosa circulante con el quelato de hierro, mediante lo cual precipita un quelato de hierro sólido a partir de la solución circulante recibida desde el reactor de flujo y se separa de la solución acuosa circulante en un depósito de sedimentación y se recoge en su interior y en el que la solución

acuosa circulante, antes de devolverla al reactor de flujo, se alimenta opcionalmente con una porción adicional del agente quelante y el precipitado de quelato de hierro sólido recogido se recupera periódicamente del depósito de sedimentación.

- 5 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que la concentración del agente quelante en la solución de partida está en el intervalo del 14 al 17 % en peso.
9. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que la circulación de la solución acuosa y la alimentación opcional con el agente quelante se llevan a cabo hasta que la cantidad del precipitado de quelato de hierro sólido separado y recogido es igual a del 5 al 40 % del volumen del depósito de sedimentación y el quelato se recupera en forma de un producto sólido.
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que después de obtener del 5 al 40 % del volumen del precipitado de quelato de hierro sólido separado y recogido en el depósito de sedimentación se lleva a cabo la circulación adicional de la solución acuosa sin añadir porciones adicionales del agente quelante hasta que la concentración del agente quelante en la solución circulante es inferior al 2 % en peso.
- 15 11. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10 en el que la recuperación periódica del precipitado de quelato de hierro sólido recogida del depósito de sedimentación se lleva a cabo por filtración o centrifugación.
12. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en el que la solución acuosa del agente quelante se prepara en un depósito de mezclado disolviendo en agua:
- un agente quelante sólido de fórmula (II), en la que M es un catión de sodio, potasio o amonio o
- 20 un clorhidrato o sulfato del agente quelante de fórmula (II), en la que M es un catión de hidrógeno, y la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio, potasio o amonio.

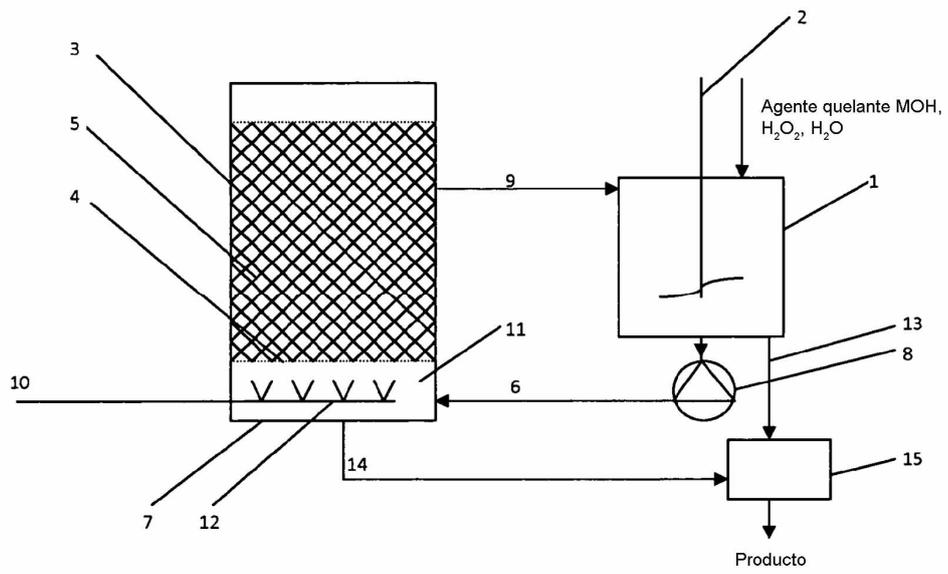


Fig. 1

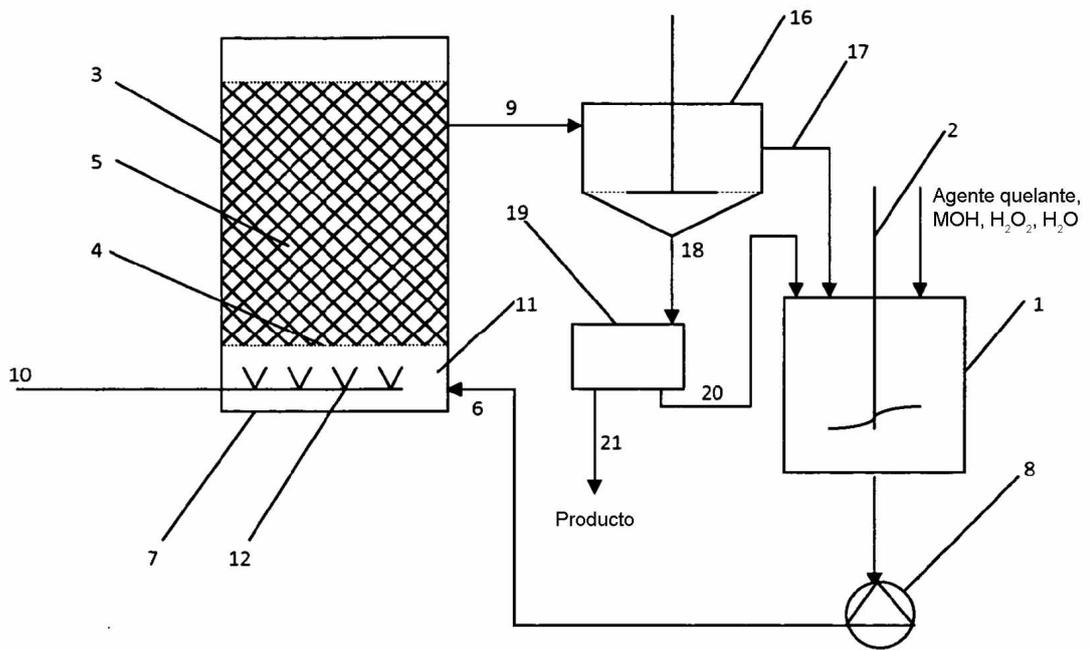


Fig. 2