

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 844**

51 Int. Cl.:

C07C 227/14 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

B01J 38/68 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 27/232 (2006.01)

B01J 27/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2011 E 11728022 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2576049**

54 Título: **Proceso de recuperación de catalizador**

30 Prioridad:

02.06.2010 FI 20105620

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.03.2015

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**AKSELA, REIJO y
RISSANEN, JUSSI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 844 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

Proceso de recuperación de catalizador

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para recuperación de un catalizador lantanoide a partir de la mezcla de reacción después de la síntesis de un agente quelante.

Antecedentes de la invención

10 WO 97/45396 da a conocer derivados de N-bis- y N-tris-[(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina que incluyen ácido N-bis-[(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-aspártico (denominado también dietoxi-succinato de ácido aspártico o AES), y el uso de estos derivados como agentes quelantes de metales. Estos derivados se pueden preparar por reacción de una di- o trietanolamina con una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de ácido maleico en presencia de un catalizador tal como un compuesto lantánido o un compuesto de metal alcalinotérreo. Esta es una reacción típica de adición de Michael.

15 Un método para preparar ácido N-[2-(1,2-dicarboxietoxi)-etil]aspártico (EDODS) por O-alkilación de sales de ácido maleico catalizada con La^{3+} ha sido descrito por J. van Westrenen et al. in Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., vol. 109, 1990, p. 474-478.

20 Diversos métodos para separar lantano de soluciones de productos han sido descritos en la bibliografía. Por ejemplo se ha descrito la precipitación de lantano como oxalato. Así, el ion lantano(III) utilizado como catalizador puede separarse del precipitado de oxalato por tratamiento del precipitado con ácido nítrico o ácido clorhídrico. Además, el precipitado de oxalato de lantano puede tratarse, después de filtración, a temperaturas altas. A 400°C, el oxalato se calcina para formar carbonato y a temperaturas de aproximadamente 800-900°C se forma óxido de lantano. Ambos productos pueden reutilizarse como catalizadores.

25 WO 99/46234 A1 da a conocer en el Ejemplo 1 un proceso en el que se hacía reaccionar maleato de sodio con dietanolamina en presencia de óxido de lantano(III) seguido por acidificación de la mezcla de reacción con ácido oxálico y separación subsiguiente por filtración del precipitado de oxalato de La(III) formado. La solución remanente contenía entre otras cosas ácido N-bis-[2-(1,2-dicarboxietoxi)-etil]-aspártico (BCEEEA o AES) y N-bis-[2-(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina (BCEEA). WO 99/46234 A1 expone también que el catalizador de lantano puede precipitarse como carbonato de lantano y reutilizarse como tal o convertirse en óxido o hidróxido de lantano.

30 El lantano es un catalizador conocido que puede utilizarse en la adición de Michael en la que un grupo hidroxilo se somete típicamente a alquilación en O por adición a maleato. Compuestos útiles de lantano(III) son maleato de lantano, nitrato de lantano(III), cloruro de lantano(III), óxido de lantano y octanoato de lantano.

35 La finalidad de la presente invención es mejorar la recuperación del catalizador de lantano u otros catalizadores lantanoides a partir de la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico.

Sumario de la invención

40 Conforme a la presente invención, se encontró sorprendentemente que la separación del catalizador lantanoide procedente de la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico puede mejorarse esencialmente por introducción de otro agente quelante, seleccionado de ácido imino-disuccínico (ISA) o ácido etilenodiamina-disuccínico (EDDS).

Breve descripción de los dibujos

45 Fig. 1 muestra la distribución de tamaños de partícula del precipitado de carbonato de lantano obtenido conforme a técnicas convencionales,
 50 Fig. 2 muestra la distribución de tamaños de partícula del precipitado de carbonato de lantano obtenido conforme a técnicas convencionales,
 55 Fig. 3 muestra la distribución de tamaños de partícula del precipitado de carbonato de lantano obtenido conforme a la presente invención, y
 60 Fig. 4 muestra la distribución de tamaños de partícula del precipitado de carbonato de lantano obtenido conforme a la presente invención.

Descripción detallada de la invención

65 En un aspecto de la invención se proporciona un método para recuperación del catalizador lantanoide a partir de la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico (AES) que comprende poner en contacto una fuente de carbonato con una solución que contiene iones lantanoides derivados de dicha preparación y un agente quelante

adicional, es decir un agente quelante diferente de dietoxi-succinato de ácido aspártico, para precipitar carbonato de lantanoide seguido por separación del carbonato de lantanoide precipitado de la solución.

5 La fuente de carbonato es preferiblemente un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalinotérreo o dióxido de carbono. El metal alcalino es preferiblemente sodio o potasio y el metal alcalinotérreo es preferiblemente calcio o magnesio. Una fuente de carbonato preferida es carbonato de sodio.

Los agentes quelantes se seleccionan de ácido imino-disuccínico (ISA) y ácido etilendiamina-disuccínico (EDDS).

10 En una realización preferida de la invención, el AES se prepara por reacción de dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia del catalizador lantanoide y un agente quelante que comprende ISA que se forma in situ por adición de ácido aspártico a la mezcla de reacción donde el mismo reacciona con maleato sin reaccionar para formar ISA.

15 En otra realización preferida de la invención, el AES se prepara por reacción de dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia del catalizador lantanoide y un agente quelante que comprende EDDS que se forma in situ por adición de etilendiamina a la mezcla de reacción donde aquélla reacciona con el maleato sin reaccionar para formar EDDS.

20 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico (AES) que comprende hacer reaccionar dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxi-succinato de ácido aspártico. Dicho catalizador lantanoide se precipita a partir de la mezcla de reacción por contacto del catalizador lantanoide con una fuente de carbonato y un agente quelante para formar un precipitado de carbonato de lantanoide que se separa y se reutiliza como tal
25 como catalizador lantanoide en dicho proceso o se convierte en otro catalizador lantanoide para ser utilizado como catalizador lantanoide en dicho proceso. Dicho agente quelante es diferente del dietoxi-succinato de ácido aspártico, y se selecciona de ISA y EDDS.

30 El precipitado de carbonato de lantanoide separado se puede convertir en otra sal tal como cloruro de lantanoide(III) o en óxido de lantanoide(III).

35 La fuente de carbonato es preferiblemente un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalinotérreo o dióxido de carbono. El metal alcalino es preferiblemente sodio o potasio y el metal alcalinotérreo es preferiblemente calcio o magnesio. Una fuente de carbonato preferida es carbonato de sodio.

Los AAS, ISA y EDDS se encuentran preferiblemente en la forma de sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo. Sales de metal alcalino preferidas son sales de sodio o potasio, y sales de metal alcalinotérreo preferidas son sales de calcio o magnesio.

40 La serie de los lantanoides (denominados previamente lantánidos) comprende los quince elementos con números atómicos desde 57 a 71. Catalizadores lantanoides preferidos son lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), europio (Eu), disprosio (Dy), erbio (Er) e iterbio (Yb).

45 Un catalizador lantanoide especialmente preferido es un catalizador de lantano, y un carbonato de lantanoide especialmente preferido es carbonato de lantano.

Conforme a la invención, el carbonato de lantanoide precipitado, preferiblemente carbonato de lantano, se separa preferiblemente por filtración.

50 Conforme a la invención, el precipitado de carbonato de lantanoide separado, preferiblemente precipitado de carbonato de lantano, está con preferencia esencialmente exento de partículas que tengan un tamaño de partícula menor que 1 μm , preferiblemente menor que 2 μm . Esencialmente exento significa que menos de 5%, preferiblemente menos de 3% en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula menor que 1 μm , preferiblemente menor que 2 μm .

55 Los agentes quelantes ISA y EDDS se venden normalmente en el comercio como sus sales alcalinas, principalmente como sus sales de sodio, debiendo entenderse que sus fórmulas incluyen tanto los ácidos libres como sus sales.

60 Ejemplos

Ejemplo de referencia 1. Precipitación de lantano como carbonato

1. Preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico (AES) utilizando un catalizador de La

65

Se disolvieron en agua 73,61 g (0,751 moles) de anhídrido maleico utilizando un agitador magnético y calentamiento a aproximadamente 70°C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadió $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (0,681 moles) en forma de pequeños terrones a la solución de ácido maleico. La adición se hizo lentamente para controlar la efervescencia causada por el dióxido de carbono. Se añadieron a la mezcla de reacción 30,92 g (0,250 moles) de dietanolamina (DEA). Después de la adición de DEA, la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C. Se añadieron a la mezcla de reacción 11,77 g de solución de NaOH (acuosa, al 48% en peso), con lo que el pH se elevó a 8,02. Generalmente se ajustó el pH, en caso necesario, en conexión con las tomas de muestras con una solución de NaOH (acuosa al 48% en peso). La finalidad era aumentar el pH hasta aproximadamente 9 después de 12 horas del comienzo de la reacción. La primera muestra se tomó inmediatamente después de la adición de NaOH y el ajuste de la temperatura.

La reacción se mezcló y se monitorizó a aproximadamente 90°C durante 24 horas. El intervalo de toma de muestras fue para las cuatro primeras muestras 4 horas, y entre las muestras 4 y 5 12 horas. Se tomaron cinco muestras. Información más exacta concerniente a las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción se proporciona en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	AES (% en moles)	pH	T °C
1	0:00:00	1,05	8,02	90
2	4:00:00	30,55	9,12	92
3	8:00:00	52,69	9,64	93
4	12:00:00	55,79	9,50	93
5	24:00:00	58,29	9,68	93

20 2. Precipitación de carbonato de lantano

Se pesaron 431,80 g del producto final de la síntesis anterior en el matraz inicial. Se pesaron 166,82 g (0,472 moles) de solución de Na_2CO_3 (acuosa al 30% en peso) en un vaso de precipitación. La concentración de Na_2CO_3 era aproximadamente 2,5 veces la concentración de lantano. El mezclador se posicionó próximo a la superficie de la solución de precipitación. El mezclador se mantuvo próximo a la superficie del líquido de la vasija de precipitación durante toda la precipitación, a pesar de la elevación de la superficie del líquido. Una bomba motorizada alimentaba la solución de reacción a precipitar en la vasija de precipitación que contenía la solución de carbonato. La velocidad de alimentación era aproximadamente 7 g por minuto. La vasija de la solución de carbonato estaba rodeada por una camisa de agua de calefacción. El pH de la solución de carbonato era 10,54 y la temperatura 64°C. La velocidad de rotación del mezclador era aproximadamente 15 rpm. Después del final de la precipitación, se observó que el precipitado había "confinado" opcionalmente la solución de reacción en la vasija de precipitación.

La solución de reacción precipitada se filtró utilizando un embudo Büchner, papel de filtro y succión. El filtrado obtenido era una solución transparente. El filtrado no se lavó. El precipitado remanente se sometió a un análisis de tamaños de partícula. El contenido de lantano se determinó a partir de la solución de reacción filtrada mediante dispositivos XRF e ICP-AES. El tamaño de partícula se midió por un analizador de tamaños de partícula (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, unidad de dispersión de muestras de volumen pequeño Hydro SM). Los resultados de las medidas de tamaño de partícula se muestran en la Fig. 1 adjunta.

Los resultados representados en Fig. 1 muestran que 15,94% (volumen) de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 μm , y el diámetro medio ponderado por volumen es 32,64 μm .

Ejemplo de referencia 2. Precipitación de lantano como carbonato

45 1. Preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico (AES) utilizando un catalizador de La

Se disolvieron 98,18 g (1,001 moles) de anhídrido maleico en 354,80 g de agua utilizando un agitador magnético y calentando a aproximadamente 70°C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadieron 0,244 moles de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ en pequeñas porciones a la solución de ácido maleico. La adición se hizo lentamente durante aproximadamente 5 minutos para controlar la efervescencia causada por el dióxido de carbono. Se añadieron a la mezcla de reacción 30,80 g (0,249 moles) de dietanolamina (DEA). Después de la adición de DEA, la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C. Se añadieron a la mezcla 70,68 g (0,848 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso), con lo cual el pH se elevó a 8,03.

La reacción se mezcló y se monitorizó a aproximadamente 90°C durante 24 horas. El intervalo de muestreo fue para las cuatro primeras muestras 4 horas y entre las muestras 4 y 5 12 horas. Se tomaron cinco muestras. Información

más exacta concerniente a las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción se proporcionan en la siguiente.

Tabla 2

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	AES (% en moles)	pH	T °C
1	0:00:00	0,00	8,03	90
2	4:00:00	25,92	8,36	93
3	8:00:00	46,56	9,24	93
4	12:00:00	50,77	9,47	93
5	24:00:00	57,91	9,54	93

5

2. Precipitación de carbonato de lantano

10 Se pesaron 529,39 g del producto final de la síntesis anterior en el matraz inicial. Se pesaron 276,60 g (0,783 moles) de solución de Na_2CO_3 (acuosa al 30% en peso) en una vasija de precipitación. El mezclador se posicionó en el fondo de la vasija de precipitación. La velocidad y posición se ajustaron durante la precipitación si se observaba que el precipitado formado en la vasija de precipitación formaba una solución confinada. Una bomba motorizada alimentaba la solución de reacción a precipitar en la vasija de precipitación que contenía la solución de carbonato. La velocidad de alimentación era aproximadamente 7 g por minuto. La vasija de la solución de carbonato estaba rodeada por una camisa de agua de calefacción. El pH de la solución de carbonato era 11,59 y la temperatura 62°C. La velocidad de rotación del mezclador era aproximadamente 30 rpm. La mezclado se continuó después del final de la alimentación de la solución durante aproximadamente 30 minutos más, después de lo cual se interrumpieron la mezclado y el calentamiento. El contenido de la vasija de precipitación se dejó sedimentar hasta el día siguiente. Se tomó una muestra para análisis de tamaños de partícula del precipitado a través de todo el espesor de las fases solución-precipitado, desde el fondo de la vasija de precipitación hasta la superficie.

15 La solución de reacción precipitada se filtró utilizando un embudo Büchner, papel de filtro y succión. El filtrado obtenido era una solución transparente. El contenido de lantano se determinó a partir de la solución de reacción filtrada mediante dispositivos XRF e ICP-AES. El tamaño de partícula se midió por un analizador de tamaños de partícula (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, unidad de dispersión de muestras de volumen pequeño Hydro SM). Los resultados de las medidas de tamaño de partícula se muestran en la Fig. 2 adjunta.

20 Los resultados representados en Fig. 2 muestran que 9,26% (en volumen) de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 μm , y el diámetro medio ponderado por volumen es 20,26 μm . El Ejemplo 2 muestra que por control de la precipitación, la cantidad de la fracción pequeña (< 2 μm) puede reducirse.

Ejemplo 1. Precipitación de lantano como carbonato

1. Preparación de una mezcla de AES y EDDS

35 Se disolvieron 98,1 g (1,001 moles) de anhídrido maleico en 258,28 g de agua utilizando un agitador magnético y calentando a aproximadamente 70°C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadieron 149,68 g (0,255 moles) de precipitado de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ como una pasta acuosa a la solución de ácido maleico (T = 70°C). La adición se realizó lentamente durante aproximadamente 5 minutos para controlar la efervescencia causada por el dióxido de carbono. El pH antes de la adición de dietanolamina era 2,38 (T = 73°C). Se añadieron 30,96 g (0,252 moles) de dietanolamina a la mezcla de reacción. La adición de dietanolamina a la mezcla elevó el pH hasta 4,32 (T = 76°C). La temperatura de la mezcla se elevó a aproximadamente 90°C. El pH de la solución de reacción se ajustó por adición de 70,68 g (0,848 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso). La alcalinidad de la mezcla de reacción se ajustó en conexión con la segunda muestra por adición de 4,67 g (0,056 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso), con lo que el pH se elevó a 8,64, y en conexión con la tercera muestra por adición de 7,35 g (0,088 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso), con lo que el pH se elevó a 9,05.

45 Después de aproximadamente 12 horas desde el comienzo de las medidas, se añadieron 14,27 g (0,235 moles) de etilendiamina. Después de la adición de etilendiamina, se tomaron muestras de monitorización con un intervalo de media hora durante 6 horas. Después de ello se prolongó el intervalo de toma de muestras. La razón para esto fue la rápida síntesis de EDDS a partir de etilendiamina y maleato, especialmente en la reacción catalizada. En cada ocasión se tomaron dos muestras. A una de las muestras se añadió inmediatamente solución caliente al 30% en peso de Na_2CO_3 para parar la reacción catalizada por lantano en el momento de la toma de muestra. La otra muestra se guardó y se congeló. Se realizaron análisis sobre las muestras tratadas con la solución de carbonato.

55

Durante la síntesis, se tomaron muestras en 23 momentos. La duración total de la síntesis fue 60 horas, de las cuales las 12 primeras eran síntesis pura de AES.

5 Información más exacta concerniente a las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción se proporcionan en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	EDDS (% en moles)	AES (% en moles)	Ácido maleico (%)	pH	T °C
1	0:00:00		2,76	100,00	8,04	96
2	4:00:00		4,89	90,43	7,97	90
3	8:00:00		10,90	84,03	8,30	91
4	12:00:00		37,90	57,36	9,25	90
5	12:15:00	0,00	38,68	59,59	10,33	85
6	12:55:00	10,38	41,00	46,71	10,32	93
7	13:30:00		40,78	39,12	10,57	92
8	14:00:00	35,89	40,83	34,40	10,62	92
9	14:30:00		42,34	34,19	10,70	92
10	15:00:00	58,00	40,98	32,08	10,68	92
11	15:30:00		38,55	30,65	10,68	92
12	16:00:00	73,42	38,76	28,99	10,68	92
13	16:30:00		38,11	26,90	10,58	92
14	17:00:00		38,46	26,61	10,59	92
15	17:30:00		38,75	26,31	10,59	92
16	18:00:00	84,77	38,78	24,56	10,59	92
17	19:00:00		39,15	22,76	10,52	91
18	20:00:00		36,87	20,54	10,52	91
19	22:00:00		38,78	19,42	10,44	91
20	24:00:00	94,84	36,66	17,54	10,37	90
21	36:00:00	100,00	32,90	12,17	10,19	90
22	48:00:00		33,26	9,81	10,04	91
23	60:00:00				9,89	91

10 Los resultados de la Tabla 3 muestran que cuando se añade etilendiamina a la mezcla de reacción, la misma comienza a reaccionar con el maleato sin reaccionar presente en la mezcla de reacción, mientras que la formación de AES adicional cesa esencialmente.

15 Los resultados muestran también que el contenido de EDDS aumentaba hasta más del 50% del máximo teórico ya después de 2-3 horas con posterioridad a la adición de etilendiamina.

Los resultados muestran adicionalmente que después de un tiempo de reacción de aproximadamente 36 horas, el rendimiento de AES era aproximadamente 33% en moles y el rendimiento de EDDS era 100% en moles (basado en la etilendiamina de partida).

20 2. Precipitación de carbonato de lantano

25 Se pesaron 138,53 g del producto final de la síntesis anterior en el matraz inicial. Se pesaron 80,36 g (0,227 moles) de solución de Na₂CO₃ (acuosa al 30% en peso) en una vasija de precipitación. La concentración de Na₂CO₃ era aproximadamente 2,5 veces la concentración de lantano. El mezclador se posicionó en el fondo de la vasija de precipitación. La velocidad y posición se ajustaron durante la precipitación si se observaba que el precipitado formado en la vasija de precipitación formaba una solución confinada. Una bomba motorizada alimentaba la solución

de reacción a precipitar en la vasija de precipitación que contenía la solución de carbonato. La velocidad de alimentación era aproximadamente 4 g por minuto. La vasija de la solución de carbonato estaba rodeada por una camisa de agua de calefacción. El pH de la solución de carbonato era 11,34 y la temperatura 60,3°C. El tiempo de alimentación de la mezcla de reacción fue aproximadamente 1 hora. La velocidad de rotación del mezclador era aproximadamente 30 rpm. La mezclado se continuó después del final de la alimentación de la solución durante aproximadamente 30 minutos, después de lo cual se interrumpieron la mezclado y el calentamiento. El contenido de la vasija de precipitación se dejó sedimentar hasta el día siguiente. Se tomó una muestra para análisis del tamaño de partícula del precipitado a través del espesor total de las fases solución-precipitado desde el fondo de la vasija de precipitación hasta la superficie.

La solución de reacción precipitada se filtró utilizando un embudo Büchner, papel de filtro y succión. El filtrado obtenido era una solución transparente. El filtrado no se lavó. Se determinó el contenido de lantano de la solución de reacción filtrada por dispositivos XRF e ICP-AES. El tamaño de partícula se midió por medio de un analizador de tamaños de partícula (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, unidad de dispersión de muestras de volumen pequeño Hydro SM). Los resultados de las medidas de tamaño de partícula se muestran en la Fig. 3 adjunta.

Los representados en Fig.3 muestran que 0,00% (en volumen) de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 µm, y el diámetro medio ponderado por volumen es 11,08 µm. El Ejemplo 1 muestra que la presencia de EDDS en la precipitación de carbonato de lantano mejora la calidad del precipitado de tal modo que la fracción pequeña (< 2 µm) no está presente en absoluto y la distribución de tamaños de partícula es muy uniforme.

Ejemplo 2. Precipitación de lantano como carbonato

1. Preparación de una mezcla de AES e ISA

Se disolvieron 98,06 g (1,000 moles) de anhídrido maleico en 258,40 g de agua utilizando un agitador magnético y calentando a aproximadamente 70°C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadieron 148,70 g (0,263 moles) de precipitado de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ como una pasta acuosa a la solución de ácido maleico. La adición se realizó lentamente durante aproximadamente 5 minutos para controlar la efervescencia causada por el dióxido de carbono. El pH antes de la adición de dietanolamina era 2,28 (T = 71°C). Se añadieron a la mezcla de reacción 31,14 g (0,252 moles) de dietanolamina. La adición de dietanolamina a la mezcla elevó el pH hasta 4,08 (T = 73°C). La temperatura de la mezcla se elevó a aproximadamente 90°C. El pH de la solución de reacción se ajustó por adición de 77,61 g (0,931 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso). La alcalinidad de la mezcla de reacción se ajustó en conexión con la segunda muestra por adición de 4,47 g (0,054 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso), para elevar el pH hasta 8,55, y en conexión con la tercera muestra por adición de 7,35 g (0,088 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso), para elevar el pH hasta 9,16.

Después de 12 horas desde el comienzo de las medidas, se añadieron 61,71 g (0,459 moles) de ácido DL-aspártico y el pH de la mezcla de reacción disminuyó hasta 5,60 (T = 85°C). La alcalinidad se restableció por adición de 74,00 g (0,888 moles) de solución de NaOH (acuosa al 48% en peso) y el pH se elevó hasta 9,98 (T = 93°C). Después de la adición de ácido aspártico y álcali, se tomaron muestras de monitorización con un intervalo de media hora durante 6 horas. Después de ello se prolongó el intervalo de toma de muestras. La razón para ello fue la síntesis rápida de ISA a partir de ácido aspártico y maleato, especialmente en la reacción catalizada. En cada ocasión se tomaron dos muestras. A una de las muestras se añadió inmediatamente solución caliente de Na_2CO_3 al 30% en peso para detener la reacción catalizada por lantano en el momento de la toma de muestras. La otra muestra se guardó y se congeló. Se realizaron análisis de las muestras tratadas con la solución de carbonato. Durante la síntesis, se tomaron muestras en 23 momentos. La duración total de la síntesis fue 60 horas, de las cuales las 12 primeras eran síntesis pura de AES.

Información más exacta acerca de las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción se presenta en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	ISA (% en moles)	AES (% en moles)	Ácido maleico (%)	pH	T °C
1	0:00:00		2,69	100,00	8,13	97
2	4:00:00		5,64	92,37	8,26	90
3	8:00:00		18,03	78,90	8,42	92
4	12:15:00		37,14	69,90	9,53	93
5	12:35:00	2,15	34,38	62,82	9,98	93
6	13:05:00	6,88	34,04	59,04	9,98	92

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	ISA (% en moles)	AES (% en moles)	Ácido maleico (%)	pH	T °C
7	13:35:00	10,72	36,13	57,41	9,98	91
8	14:05:00	13,15	37,12	57,13	10,06	91
9	14:35:00	18,56	38,80	55,98	10,05	91
10	15:05:00	19,78	35,79	48,51	10,07	91
11	15:35:00	22,58	38,15	51,42	10,12	91
12	16:05:00	24,99	36,29	50,36	10,17	91
13	16:35:00	27,48	36,42	47,06	10,12	91
14	17:05:00	29,53	36,29	46,20	10,10	91
15	17:35:00	31,47	37,06	45,67	10,09	91
16	18:05:00	33,52	36,15	43,90	10,12	91
17	19:05:00	37,02	36,21	41,27	10,06	92
18	20:05:00	40,20	36,22	40,72	10,13	93
19	22:05:00	45,93	36,16	37,64	10,15	92
20	24:05:00	50,59	34,84	35,48	10,15	91
21	36:05:00	67,78	33,19	24,15	10,21	92
22	48:05:00	75,90	31,62	18,13	10,07	93
23	60:05:00				10,16	92

Los resultados de la Tabla 4 muestran que cuando se añade ácido aspártico a la mezcla de reacción, el mismo comienza a reaccionar con el maleato sin reaccionar presente en la mezcla de reacción, mientras que la formación de AES adicional cesa esencialmente.

5

Los resultados muestran adicionalmente que después de un tiempo de reacción de aproximadamente 24 horas, el rendimiento de AES era aproximadamente 35% molar y el rendimiento de ISA era aproximadamente 50% molar (basado en el ácido aspártico de partida).

10 2. Precipitación de carbonato de lantano

Se pesaron 238,96 g del producto final de la síntesis anterior en el matraz de partida. Se pesaron 110,30 g (0,312 moles) de solución de Na₂CO₃ (acuosa al 30% en peso) en una vasija de precipitación. La concentración de Na₂CO₃ era aproximadamente 2,5 veces la concentración de lantano. El mezclador se posicionó en el fondo de la vasija de precipitación. La velocidad y la posición se ajustaron durante la precipitación si se observaba que el precipitado formado en la vasija de precipitación formaba solución confinada. Una bomba motorizada alimentaba la solución de reacción a precipitar en la vasija de precipitación que contenía la solución de carbonato. La velocidad de alimentación era aproximadamente 3,5 g por minuto. La vasija de la solución de carbonato estaba rodeada por una camisa de agua de calefacción. El pH de la solución de carbonato era 11,24 y la temperatura 68,5°C. El tiempo de alimentación de la mezcla de reacción fue algo superior a 1 hora. La velocidad de rotación del mezclador era aproximadamente 30 rpm. La mezclado se continuó después del final de la alimentación de la solución durante aproximadamente 30 minutos, después de lo cual se interrumpieron la mezclado y el calentamiento. El contenido de la vasija de precipitación se dejó sedimentar hasta el día siguiente. Se tomó una muestra para análisis del tamaño de partícula del precipitado a través de todo el espesor de las fases solución-precipitado desde el fondo de la vasija de precipitación hasta la superficie.

La solución de reacción precipitada se filtró utilizando un embudo Büchner, papel de filtro y succión. El filtrado obtenido era una solución transparente. El filtrado no se lavó. Se determinó el contenido de lantano de la solución de reacción filtrada por dispositivos XRF e ICP-AES. El tamaño de partícula se midió por un analizador de tamaños de partícula (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, unidad de dispersión de muestras de volumen pequeño Hydro SM). Los resultados de las medidas de tamaño de partícula se muestran en la Fig. 4 adjunta.

Los resultados representados en Fig.4 muestran que 0,00% (en volumen) de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 µm, y el diámetro medio ponderado por volumen es 9,71 µm. El Ejemplo 2 muestra que la presencia de ISA en la precipitación de carbonato de lantano mejora la calidad del precipitado de tal modo que la fracción pequeña (< 2 µm) no está presente en absoluto y la distribución de tamaños de partícula es muy uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperación de un catalizador lantanoide a partir de la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico que comprende poner en contacto una fuente de carbonato con una solución que contiene iones lantanoideos derivados de dicha preparación y un agente quelante diferente de dietoxi-succinato de ácido aspártico para precipitar carbonato de lantanoide seguido por separación del carbonato de lantanoide precipitado de la solución, en donde dicho agente quelante es ácido imino-disuccínico o ácido etilendiamina-disuccínico.
2. El método conforme a la reivindicación 1 en donde la fuente de carbonato es un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalinotérreo o dióxido de carbono.
3. El método conforme a la reivindicación 1 ó 2 en donde el dietoxi-succinato de ácido aspártico se prepara por reacción de dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia del catalizador lantanoide, y en donde el ácido imino-disuccínico se forma in situ por adición de ácido aspártico a la mezcla de reacción donde el mismo reacciona con el maleato sin reaccionar para formar ácido imino-disuccínico.
4. El método conforme a la reivindicación 1 ó 2 en donde el dietoxi-succinato de ácido aspártico se prepara por reacción de dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia del catalizador lantanoide, y en donde el ácido etilendiamina-disuccínico se forma in situ por adición de etilendiamina a la mezcla de reacción donde la misma reacciona con el maleato sin reaccionar para formar ácido etilendiamina-disuccínico.
5. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el carbonato de lantanoide precipitado se separa por filtración.
6. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el precipitado de carbonato de lantanoide separado contiene menos de 5% en volumen de partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 1 μm .
7. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el precipitado de carbonato de lantanoide separado contiene menos de 3% en volumen de partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 1 μm .
8. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador lantanoide es catalizador de lantano y el carbonato de lantanoide es carbonato de lantano.
9. Un proceso para la preparación de dietoxi-succinato de ácido aspártico que comprende hacer reaccionar dietanolamina con maleato en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxi-succinato de ácido aspártico, precipitándose dicho catalizador lantanoide a partir de la mezcla de reacción por contacto del catalizador lantanoide con una fuente de carbonato y un agente quelante para formar precipitado de carbonato de lantanoide que se separa y se reutiliza como tal como un catalizador lantanoide en dicho proceso o se convierte en otro catalizador lantanoide para ser utilizado como catalizador lantanoide en dicho proceso, siendo dicho agente quelante distinto de dietoxi-succinato de ácido aspártico, en donde dicho agente quelante es ácido imino-disuccínico o ácido etilendiamina-disuccínico.
10. El proceso conforme a la reivindicación 9, en donde la fuente de carbonato es un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalinotérreo o dióxido de carbono.
11. El proceso conforme a la reivindicación 9 ó 10, en donde el carbonato de lantanoide precipitado se separa por filtración.
12. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en donde el precipitado de carbonato de lantanoide separado contiene menos de 5% en volumen de partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 1 μm .
13. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en donde el precipitado de carbonato de lantanoide separado contiene menos de 3% en volumen de partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 1 μm .
14. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en donde el catalizador lantanoide es catalizador de lantano y el carbonato de lantanoide es carbonato de lantano.

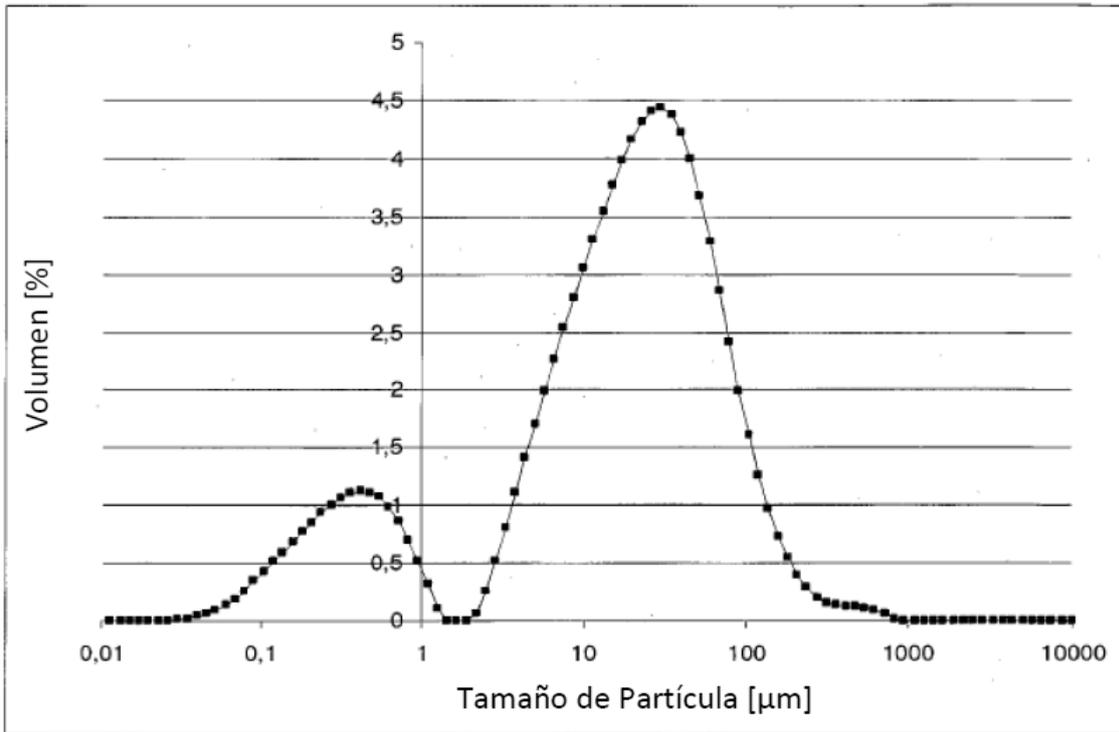


Fig. 1

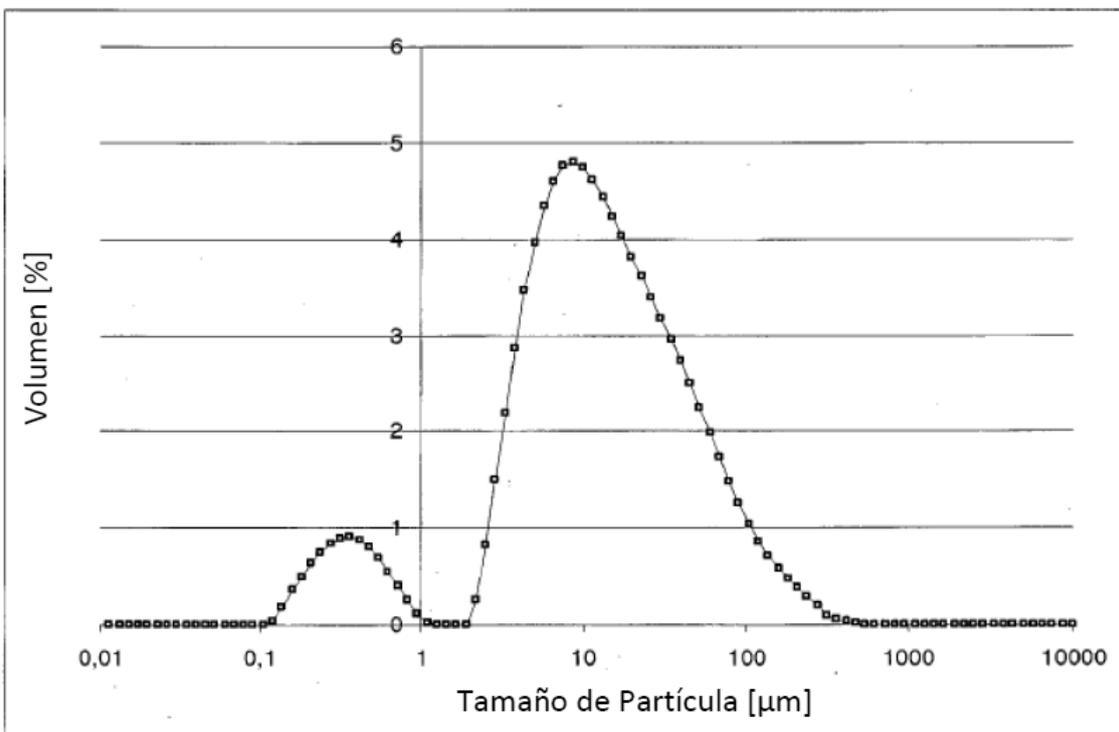


Fig. 2

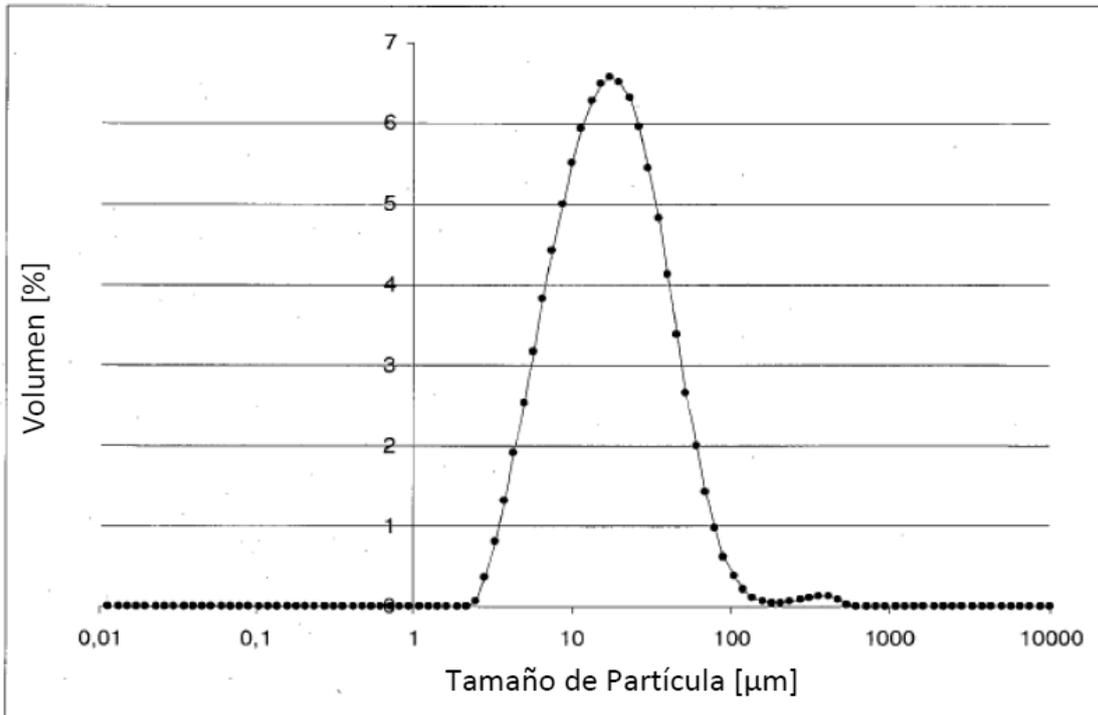


Fig. 3

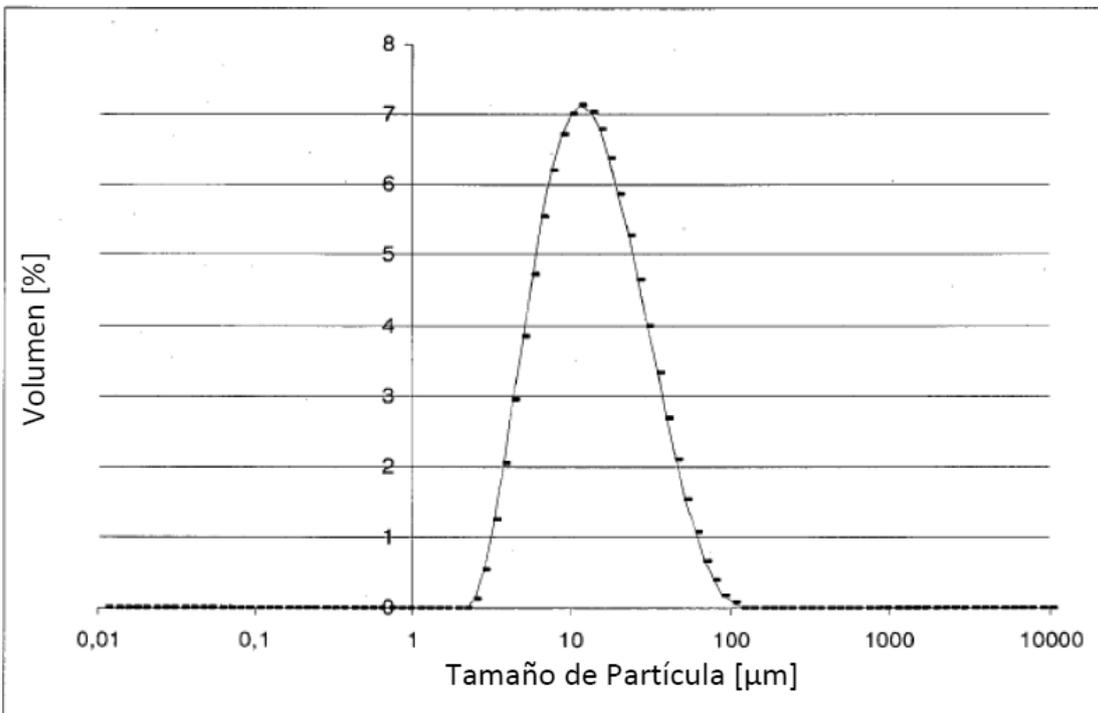


Fig. 4