



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 28 012 T2 2008.01.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 446 378 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 225/06 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 28 012.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR01/01796**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 981 121.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/035601**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.10.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.01.2008**

(73) Patentinhaber:
J & J Chemical Co. Ltd., Incheon, KR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB

(74) Vertreter:
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(72) Erfinder:
**LEE, Chun-hyuk, Sihung-Si 429-450, KR; HAN,
Sang-Jin, Sih ug-Si 429-450, KR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON HYDRAZODICARBONSÄUREAMID
UNTER VERWENDUNG VON HARNSTOFF ALS AUSGANGSMATERIAL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

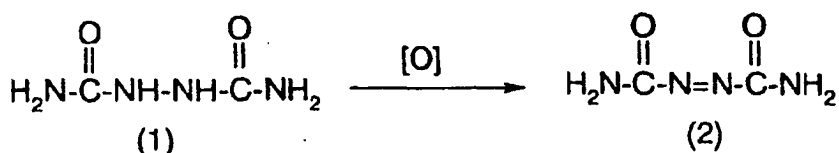
GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid mit Harnstoff als Ausgangsmaterial, und insbesondere ein Verfahren und eine Vorrichtung zur sparsamen und umweltfreundlichen Herstellung von Hydrazodicarbonamid durch Erzeugung von Biuret mit Harnstoff, und Umsetzen des erhaltenen Biurets mit Ammoniak, das während des Prozesses der Biuretsynthese erzeugt wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Hydrazodicarbonamid (HDCA) ist eine nützliche Verbindung als Rohmaterial zur Herstellung von Azodicarbonamid, das verbreitet als Schaumbildner verwendet wird. Wie in der folgenden Reaktionsgleichung 1 gezeigt, kann Azodicarbonamid (2) durch Oxidation von Hydrazodicarbonamid (1) mit einem geeigneten Oxidationsmittel erhalten werden.

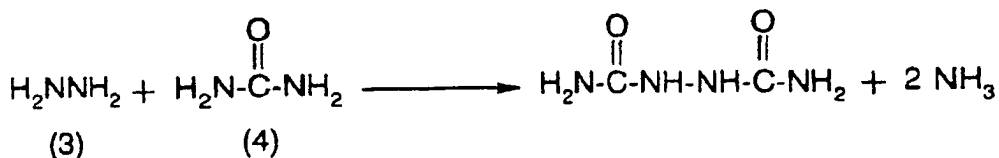
[Gleichung 1]



[0003] Die herkömmlichen Verfahren zur Herstellung des Hydrazodicarbonamids beinhalten Verfahren aus (i) Verwendung von Hydrazin als Ausgangsmaterial, (ii) direkte Synthese aus Harnstoff, (iii) Erzielen von Semicarbazid unter Verwendung von Harnstoff, und anschließendes Umwandeln des erhaltenen Semicarbazids in Hydrazodicarbonamid, und (iv) Verwendung von Biuret als Ausgangsmaterial.

[0004] In dem Verfahren der Verwendung von Hydrazin als Ausgangsmaterial (Reaktionsgleichung 2) wird Hydrazodicarbonamid durch Umsetzen von 1 Mol Hydrazin (3) mit 2 Mol Harnstoff (4) erzeugt.

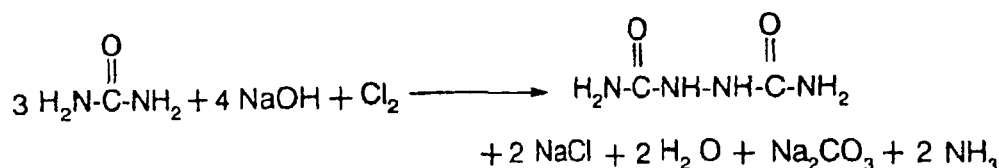
[Gleichung 2]



[0005] Die oben bezeichnete Reaktion weist insoweit einen Vorzug auf, als der Prozess einfach ist, hat aber seine Nachteile darin, dass das Ausgangsmaterial, Hydrazin, schwierig zu synthetisieren und teuer ist. Die typischen Verfahren zur Herstellung von Hydrazin beinhalten das Raschig-Verfahren und ein Verfahren unter Verwendung von Ketazin. Es gibt jedoch auch insoweit einige Probleme, als das durch diese Verfahren erhaltene Hydrazin einen Konzentrationsprozess und einen Hydrolyseprozess erfordert. Folglich sind die Kosten für Energie und für Elektrizität zu hoch, und demzufolge steigen die Produktionskosten. Des Weiteren kann Hydrazin auch durch das Harnstoffverfahren hergestellt werden, wobei Harnstoff mit Natriumhypochlorit und Natriumhydroxid umgesetzt wird. Diese Verfahren erfordert jedoch einen Überschuss an Natriumhydroxid, und die Kosten, um das Nebenprodukt Natriumcarbonat zu entfernen, sind sehr hoch, und es werden viele Chemikalien zum Entfernen des Nebenprodukts benötigt. Folglich wird dieses Verfahren als unrentabel und umweltfeindlich angesehen.

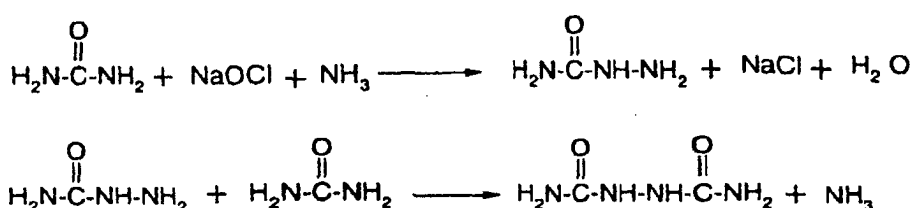
[0006] Die folgende Gleichung 3 repräsentiert das direkte Syntheseverfahren von Hydrazodicarbonamid unter Verwendung von Harnstoff. Wie in Gleichung 3 gezeigt, erzeugt die Reaktion von 3 Mol Harnstoff mit 4 Mol Natriumhydroxid und 1 Mol Chlor 1 Mol Hydrazodicarbonamid. Diese Reaktion ist aber ebenfalls ungeeignet, da die Produktionskosten aufgrund des Bedarfs von überschüssigen Reagenzien sehr hoch sind, und das Verfahren sehr kompliziert ist. Es gibt noch ein weiteres wichtiges Problem insoweit, als sehr viel Ammoniak als Nebenprodukt gebildet wird, das umweltfeindlich ist.

[Gleichung 3]



[0007] Die folgende Gleichung 4 zeigt ein anderes Verfahren der Synthese von Hydrazodicarbonamid. Das Verfahren umfasst die Schritte des Erzielens von Semicarbazid unter Verwendung von Harnstoff, und nachfolgendes Umwandeln des erhaltenen Semicarbazids in Hydrazodicarbonamid. Wie in Gleichung 4 gezeigt, wird durch die Reaktion von Harnstoff mit Natriumhypochlorit Natriummonochlorharnstoff-Salz erhalten, und das Natriummonochlorharnstoff-Salz reagiert mit überschüssigem Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators, um ein Zwischenprodukt (Semicarbazid) zu produzieren, und dann reagiert das erhaltene Semicarbazid mit Harnstoff, um das Endprodukt (Hydrazodicarbonamid) hervorzubringen.

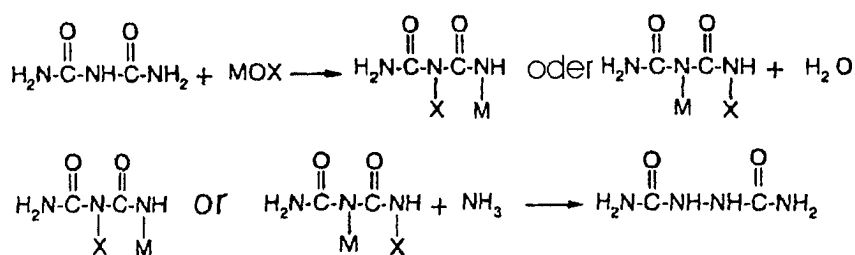
[Gleichung 4]



[0008] Diese Reaktion ist jedoch ebenfalls ökonomisch unwirtschaftlich, da die Reaktion mehr als 500-mal mehr überschüssiges Ammoniak pro Natriummonochlorharnstoff-Salz benötigt, oder das Semicarbazid durch Verwendung eines teuren Katalysators erhalten wird. Es gibt noch das andere Problem, dass der gesamte Prozess verlängert wird, weil sich die zusätzliche Reaktion der Umwandlung von Semicarbazid in Hydrazodicarbonamid anschließen muss.

[0009] Die folgende Gleichung 5 zeigt das Verfahren der Synthese von Hydrazodicarbonamid unter Verwendung von Biuret (Internationale Anmeldung PCT/KR00/00180). Es umfasst die Schritte des Erzielens von Metallmonohalogenbiuretsalz durch Umsetzung von Biuret mit Metallhypohalogen (MOX), und anschließendes Umsetzen des erhaltenen Metallmonohalogenbiurets mit Ammoniak, um Hydrazodicarbonamid zu erhalten.

[Gleichung 5]



[0010] Das obige Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid unter Verwendung von Biuret als Ausgangsmaterial weist jedoch insoweit Probleme auf, als der gesamte Prozess unrentabel und umweltfeindlich ist, weil das als Ausgangsmaterial verwendete Biuret sehr teuer ist oder sehr viele Verunreinigungen enthält, und die Reaktion von Biuret mit Ammoniak, um Hydrazodicarbonamid herzustellen, erfordert zusätzliches Ammoniak.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein sparsames und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid unter Verwendung von Harnstoff bereit zu stellen, der als Ausgangsmaterial kostengünstig und leicht zu beschaffen ist.

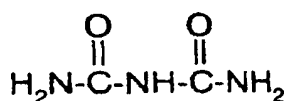
[0012] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung

von Hydrazodicarbonamid bereit zu stellen, die die Menge an Nebenprodukten und Ausgangsmaterialien minimieren können.

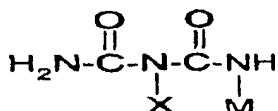
[0013] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid mit hoher Ausbeute dadurch bereit zu stellen, dass der gesamte Prozess kontinuierlich ausgeführt wird.

[0014] Um diese Ziele zu erreichen, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid bereit, das umfasst die Schritte des Erzielens von Biuret der Formel 1 und Ammoniak durch die Pyrolyse von Harnstoff, des Erzielens eines Metallmonohalogenbiuretsalzes der Formeln 2 oder 3 durch Umsetzen des erhaltenen Biurets mit einer Metallhypohalogen-Verbindung oder mit Halogen und einer Base, und Umsetzen des erhaltenen Metallmonohalogenbiuretsalzes mit Ammoniak, einschließlich des Ammoniaks, das durch den Harnstoff-Pyrolyseprozess erzeugt wird, wobei das Molverhältnis des Metallmonohalogenbiuretsalzes und des gesamten Ammoniaks 1:1– 1:1000 beträgt.

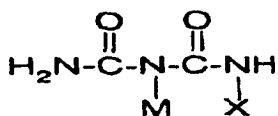
[Formel 1]



[Formel 2]



[Formel 3]



[0015] In den obigen Formeln 2 und 3 repräsentiert M Metall und X repräsentiert Halogen. Vorzugsweise beträgt die Pyrolysetemperatur 100~300°C, und der Pyrolyseprozess wird durchgeführt, während Ammoniak entfernt wird, und das entfernte Ammoniak reagiert mit dem Metallmonohalogenbiuretsalz.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid zur Verfügung, die einen Pyrolyseofen beinhaltet, um durch Pyrolyse von Harnstoff Biuret und Ammoniak zu erhalten; einen Rekristallisierungsreaktor, um das aus dem Pyrolyseofen erhaltene Biuret zu reinigen; einen ersten Reaktor zur Erzielung eines Metallmonohalogenbiuretsalzes durch Umsetzen des Biurets mit einer Metallhypohalogen-Verbindung oder mit Halogen und einer Base; einen zweiten Reaktor zur Synthetisierung des Hydrazodicarbonamids durch Umsetzen des Monohalogenbiuretsalzes mit Ammoniak; und einen Ammoniakverdampfer, um überschüssiges Ammoniak von Hydrazodicarbonamid abzutrennen, und das abgetrennte Ammoniak einem Ammoniak-Konzentrator zuzuführen, wobei der Ammoniak-Konzentrator dazu dient, überschüssiges Ammoniak und Ammoniak, das aus dem Pyrolyseofen erhalten wird, zu konzentrieren und das konzentrierte Ammoniak dem zweiten Reaktor zuzuführen. Der Pyrolyseofen kann einen Gasinjektor aufweisen, um Inertgas, das nicht mit Isocyanensäure reagiert, in den Pyrolyseofen zu injizieren, und kann Mittel zur Druckreduzierung beinhalten, um das Ammoniak aus dem Pyrolyseofen zu entfernen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] Eine komplementäre Würdigung der Erfindung und vieler der dazugehörigen Vorteile wird leicht ersichtlich, wenn dieselbe durch Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung leichter verständlich wird, wenn sie in Verbindung mit der anhängenden Zeichnung betrachtet wird, worin:

[0018] **Fig. 1** ein schematisches Diagramm ist, das eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Die vorliegende Erfindung wird besser verständlich aus der folgenden detaillierten Beschreibung unter Bezugnahme auf die anhängende Zeichnung.

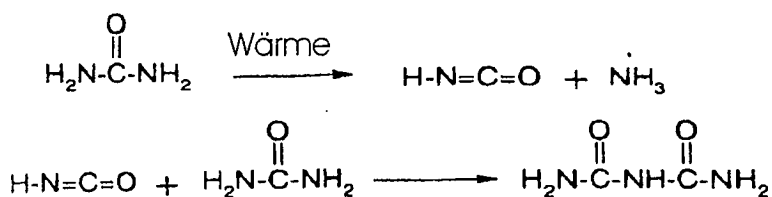
[0020] Um Hydrazodicarbonamid gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen werden zunächst das durch die Formel 1 repräsentierte Biuret und Ammoniak durch Pyrolyse von Harnstoff bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Harnstoff hergestellt. Im Allgemeinen wird Biuret weithin als Vorläufer von Pharmazeutika, Unkrautvernichtungsmittel und Analysereagens verwendet, ebenfalls in großen Mengen als Futter für Wiederkäuer, und wird in unterschiedlichen Bereichen bei Kunststoffharzen angewendet. Außerdem wird berichtet, dass einige Derivate von Biuret als physiologisches Heilmittel oder chemisches Therapeutikum wirken. Die folgende Gleichung 6 zeigt den Biuretsyntheseprozess durch die Pyrolyse von Harnstoff.

[Gleichung 6]



[0021] Wie in Gleichung 6 gezeigt, ergibt die Pyrolyse von 2 Mol Harnstoff Biuret durch Eliminierung von Ammoniak. Genauer gesagt wird, wie in der folgenden Gleichung 7 gezeigt, angenommen, dass zunächst Isocyanensäure und Ammoniak durch Hydrolyse von Harnstoff gebildet wird, und dann die Isocyanensäure mit einem anderen Harnstoffmolekül reagiert, was das Zielprodukt Biuret ergibt.

[Gleichung 7]



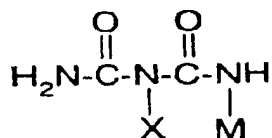
[0022] Die Biuretsynthese durch Pyrolyse von Harnstoff weist insoweit Vorzüge auf, als die Reaktion einfach und die Handhabung des Reaktionsprozess leicht ist, hat aber auch Nachteile insoweit, als das Umwandlungsverhältnis von Harnstoff zu Biuret niedrig ist, da viele Verunreinigungen, wie Triuret und Cyanursäure aufgrund der Reaktion von Biuret mit Isocyanensäure während des Biuret-Bildungsprozesses gebildet werden. Wenn die Temperatur erhöht und die Reaktionszeit verlängert wird, um das Umwandlungsverhältnis zu erhöhen, erhöhen sich die Verunreinigungen wie Triuret und Cyanursäure ebenfalls. Wenn die Temperatur erniedrigt wird, um die Verunreinigungen zu reduzieren, ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig, was den Prozess unrentabel macht. In der vorliegenden Erfindung wird, um die Ausbeute an Biuret zu erhöhen und die Verunreinigungen zu reduzieren, die Temperatur vorzugsweise bei 100~300°C und mehr vorzugsweise bei 130~170°C gehalten.

[0023] Ferner kann, wenn Inertgas wie zum Beispiel Luft und Stickstoff, die nicht mit Isocyanensäure reagieren, in den Reaktor injiziert werden und/oder der Druck des Reaktors vermindert wird, das Ammoniak, das während der Reaktion gebildete Nebenprodukt, wirksam aus dem Reaktor entfernt werden. Dann erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, und die Bildung von Verunreinigungen kann ebenfalls verringert werden. Zudem kann eine organische Verbindung in der flüssigen Phase, die in dem Hochtemperaturreaktor zu dem Inertgas umgewandelt werden kann, als Inertgasquelle verwendet werden.

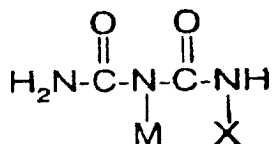
[0024] Ferner kann, falls notwendig, ein Katalysator verwendet werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyrolyse zu erhöhen. Vorzugsweise können anorganische Säurekatalysatoren, wie zum Beispiel Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, und Katalysatoren vom Säuretyp, wie zum Beispiel Thionylchlorid und Phosphor enthaltende Substanzen, wie zum Beispiel Natriumphosphat als Katalysator verwendet werden. Die bevorzugte Menge an Katalysator beträgt 0,001~0,5 Mol pro 1 Mol Harnstoff, und mehr vorzugsweise beträgt die Menge 0,01~0,3 Mol pro 1 Mol Harnstoff.

[0025] Das Metallmonohalogenbiuretsalz der folgenden Formel 2 oder 3 kann hergestellt werden durch Umsetzen des erhaltenen Biurets mit einer Metallhypohalogen-Verbindung oder Halogen und einer Base.

[Formel 2]

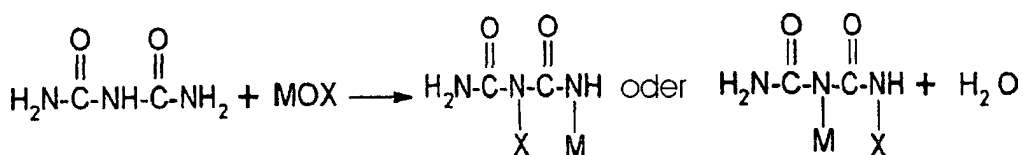


[Formel 3]



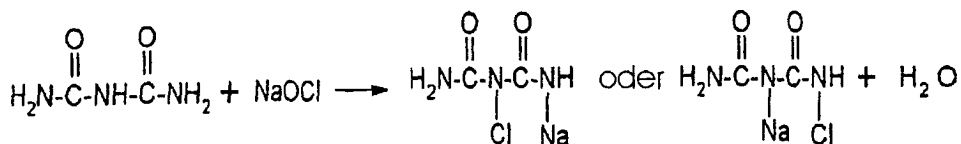
[0026] In den obigen Formeln 2 und 3 repräsentiert M Metall und X repräsentiert Halogen. Das direkte Verfahren der Herstellung von Metallmonohalogenbiuretsalz durch Umsetzen von Biuret mit einer Metallhypohalogen-Verbindung ist in Gleichung 8 gezeigt, und ein typisches Beispiel ist in Gleichung 9 gezeigt.

[Gleichung 8]



[0027] In der obigen Gleichung repräsentiert M Metall und X repräsentiert Halogen.

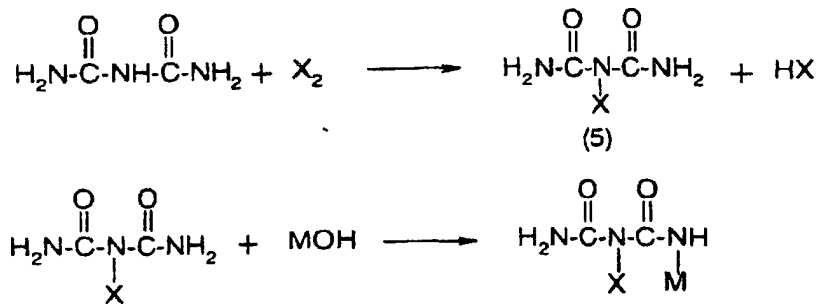
[Gleichung 9]



[0028] Bezug nehmend auf die obige Gleichung 9 reagiert Biuret mit Natriumhypochlorit, um Natriumchlorbiuretsalz zu bilden. Da die obige Reaktion exotherm ist, wird das Reaktionssystem vorzugsweise bei niedriger Temperatur gehalten. Da aber das erhaltene Natriumchlorbiuretsalz gegen mäßige Hitze stabil ist, kann es bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die bevorzugte Reaktionstemperatur beträgt weniger als 60°C, und mehr vorzugsweise -10~60°C, und höchst vorzugsweise -5~35°C. Unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Wirksamkeit und der betrieblichen Einrichtung, liegt das Reaktions-Molverhältnis von Metallhypohalogen pro 1 Mol Harnstoff vorzugsweise zwischen 0,1 und 2. Wenn das Reaktions-Molverhältnis weniger als 1 Mol beträgt, kann das überschüssige Biuret wiedergewonnen und wieder verwendet werden. In der obigen Reaktion wäre, wenn das Reaktions-Molverhältnis weniger als 0,1 oder die Reaktionstemperatur weniger als -10°C beträgt, die Reaktionszeit zu lang. Und wenn das Reaktions-Molverhältnis mehr als 2 beträgt, erhöhen sich die Produktionskosten und es können Nebenreaktionen auftreten. Außerdem kann, wenn die Reaktionstemperatur mehr als 60°C beträgt, das hergestellte Monohalogenbiuretsalz zersetzt werden, weil es bei hoher Temperatur instabil ist. Das unter den oben genannten Bedingungen erhaltene Natriumchlorbiuretsalz kann entweder direkt verwendet oder für die nächste Reaktion gelagert werden.

[0029] Ein Verfahren zur Herstellung von Metallmonohalogenbiuretsalz der obigen Formel 2 oder 3 durch Umsetzen von Biuret mit Halogen und einer Base ist in Gleichung 10 gezeigt. Wie in Gleichung 10 gezeigt, kann nach dem Umsetzen von Biuret mit Halogen wie zum Beispiel Chlor oder einer Halogenverbindung, um Monohalogenbiuret (5) zu erhalten, Metallmonohalogenbiuretsalz durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel Metallhydroxid (zum Beispiel Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid) zu dem erhaltenen Monohalogenbiuret (5) erhalten werden.

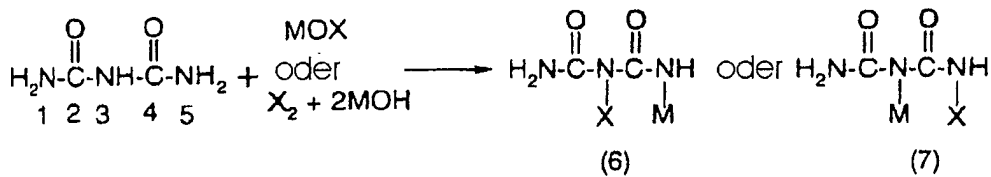
[Gleichung 10]



[0030] In der obigen Gleichung 10 repräsentiert M Metall und X repräsentiert Halogen.

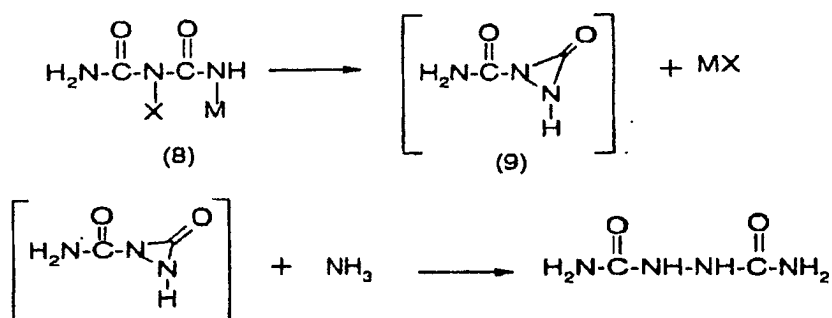
[0031] In Anbetracht der Tatsache, dass die Reaktion zum Erhalt von Monohalogenbiuret (5) exotherm ist, wäre es vorteilhaft, dass, für die geeignete Reaktionsgeschwindigkeit und die Stabilität der Reaktion, die Reaktionstemperatur niedriger gehalten wird, insbesondere niedriger als 60°C, vorzugsweise -10~60°C und höchst vorzugsweise -5~30°C. Alternativ kann das Monohalogenbiuretsalz durch zunächst Mischen von Metallhydroxid mit Biuret und anschließendes Umsetzen des erhaltenen Produkts mit Halogen erhalten werden. Da diese Reaktion ebenfalls exotherm ist, sollte die Reaktionstemperatur niedriger gehalten werden, insbesondere bei -10~60°C, und mehr vorzugsweise bei -5~30°C. In der obigen Reaktion wäre, wenn die Reaktionstemperatur weniger als 10°C beträgt, die Reaktionszeit zu lang, und wenn die Reaktionstemperatur mehr als 60°C beträgt, kann das Metallmonohalogenbiuretsalz zersetzt werden, da es instabil gegenüber Hitze ist. Wie in Gleichung 11 gezeigt, kann das erhaltene Metallmonohalogenbiuretsalz 3-Monohalogenbiuretsalz (6) oder Metall-1-monohalogenbiuretsalz (7) sein.

[Gleichung 11]

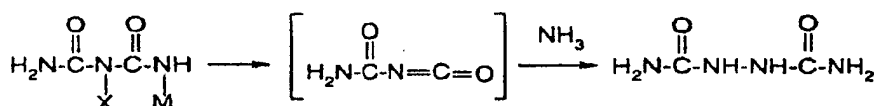


[0032] Um Hydrazodicarbonamid herzustellen, reagiert das erhaltene Metallmonohalogenbiuretsalz mit Ammoniak, das während der Pyrolyse des Harnstoffs gebildet wird. Es wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus ähnlich der in Gleichung 12 gezeigten Favorskii-Reaktion oder der Hoffman-Umlagerungsreaktion in Gleichung 13 ist.

[Gleichung 12]



[Gleichung 13]



[0033] Bezug nehmend auf die obige Gleichung 12 wird durch die intermolekulare Reaktion von anionischen

Stickstoffatomen im Metallmonohalogenbiuretsalz (8) durch die Bildung einer Stickstoff-Stickstoff-Bindung ein instabiles Diaziridon-Derivat (9) gebildet, während die Metallhalogenverbindung eliminiert wird. Das Diaziridon-Derivat (9) reagiert leicht mit hochreaktivem Ammoniak, und es wird das Hydrazodicarbonamid hergestellt. Des weiteren wird, Bezug nehmend auf die obige Gleichung 13, angenommen, dass das Metallmonohalogenbiuretsalz zu einer Verbindung umgewandelt wird, die eine Isocyanatgruppe enthält, und die umgewandelte Isocyanat-Verbindung reagiert mit hochreaktivem Ammoniak, um Hydrazodicarbonamid zu bilden.

[0034] Bei der Reaktion des Metallmonohalogenbiuretsalzes mit Ammoniak, das ein Nebenprodukt der Harnstoffpyrolyse darstellt, liegt die bevorzugte Reaktionstemperatur mit Rücksicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Wirkungsgrad, zwischen 0 und 150°C, mehr vorzugsweise zwischen 30 und 150°C. Wenn die Reaktionstemperatur weniger als 0°C beträgt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering und die Reaktion ökonomisch unwirtschaftlich, und wenn die obige Reaktionstemperatur mehr als 150°C beträgt, erhöhen sich die Anlagenkosten, da die Anlage so ausgelegt werden muss, dass sie den durch die Ammoniakverdampfung verursachten inneren Druck aushält.

[0035] Außerdem kann Ammoniak entweder in Form von gasförmigem Ammoniak oder flüssigem Ammoniak oder Ammoniumhydrat verwendet werden. Ammoniak kann vorzugsweise im Überschuss verwendet werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Menge an Ammoniak liegt zwischen 1 und 1000 Mol pro 1 Mol Metallmonohalogenbiuretsalz, mehr vorzugsweise zwischen 2 und 500 Mol, höchst vorzugsweise zwischen 5 und 100 Mol. Das überschüssige Ammoniak, mit Ausnahme von 1 Mol Ammoniak, das mit 1 Mol Metallmonohalogenbiuretsalz reagiert, kann zurückgewonnen und für die nächste Reaktion wieder verwendet werden. Wenn die Reaktionstemperatur hoch ist, während große Mengen an Ammoniak verwendet werden, kann der Druck des Systems angehoben werden, um die Verdampfung des Ammoniaks zu verhindern. Dies verbessert die Reaktionsgeschwindigkeit und den Wirkungsgrad, und der bevorzugte Bereich des Drucks liegt zwischen 1 und 100 kgf/cm².

[0036] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine hohe Ausbeute ohne die Verwendung eines Katalysators erzielt werden. Es ist jedoch sehr nützlich, wenn ein Katalysator verwendet wird, da die Reaktionszeit verkürzt und die Reaktionseffizienz verbessert werden kann. Beispiele für den Katalysator beinhalten zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäuresalz, Chloridsalz, Carbonatsalz oder Hydroxidsalz eines basischen oder amphoteren Metalls, und organische Verbindungen, die diese Metalle enthalten. Die bevorzugte Menge des Katalysators liegt zwischen 0,001 und 1 Mol, beträgt mehr vorzugsweise 0,01~0,5 Mol pro 1 Mol Metallmonohalogenbiuretsalz. Als Katalysator können anorganische Säuren wie zum Beispiel Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure in einer Menge von 0,05~3,0 Mol pro 1 Mol Metallmonohalogenbiuretsalz zugegeben werden.

[0037] Als Lösungsmittel des Edukts (Biuret) oder des gesamten Reaktionssystems kann Wasser verwendet werden. Falls notwendig, kann als zweites Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Acetonitril, und einem aprotischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid zugegeben werden. Die Menge des zweiten Lösungsmittels ist nicht besonders beschränkt, die bevorzugte Menge liegt aber zwischen 0,1 und 50-mal des Gesamtgewichts an Wasser, die bevorzugtere Menge beträgt 0,2~3,0. Außerdem kann das zweite Lösungsmittel zu Beginn der Reaktion als Lösungsmittel für Biuret oder nach dem Mischen der Biuretlösung mit der Natriumhypochloritlösung eingebracht werden.

[0038] Die Reaktion zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid unter Verwendung von Harnstoff als Ausgangsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung ist in Gleichung 14 in ihrer Gesamtheit gezeigt. Zudem ist in [Fig. 1](#) eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt.

[Gleichung 14]



[0039] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, umfasst eine Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung den Pyrolyseofen **10**, um durch die Pyrolyse von Harnstoff Biuret und gasförmiges Ammoniak zu erhalten. Der Pyrolyseofen **10** beinhaltet vorzugsweise einen Gasinjektor **12** zur Injektion von Inertgas in den Pyrolyseofen **10**, oder kann Mittel (nicht gezeigt) zur Verminderung des Drucks des Ofens **10** beinhalten, um Ammoniak leicht aus dem Pyrolyseofen **10** entfernen zu können. Die nicht

beschränkenden Beispiele für das Inertgas beinhalten Luft, Stickstoff und organische Verbindungen in der flüssigen Phase, die sich in dem Pyrolyseofen **10** in ein Inertgas umwandeln, das aber nicht mit Isocyanursäure reagiert.

[0040] Das aus dem Pyrolyseofen **10** entfernte Ammoniak wird vorzugsweise dem Ammoniak-Konzentrator **20** zugeführt, die Funktion des Ammoniak-Konzentrators **20** ist es, das aus dem Pyrolyseofen **10** zugeführte Ammoniak und das überschüssige Ammoniak, das nach der Bildung des Hydrazodicarbonamids übrig bleibt, zu konzentrieren. Die Verunreinigungen in dem in dem Pyrolyseofen **10** erzeugten Biuret, wie zum Beispiel Cyanursäure und Triuret, werden durch Rekristallisationsmittel abgetrennt, die einen Rekristallisationsreaktor **30** und einen Dehydrator **32**, wie zum Beispiel eine Zentrifuge, umfassen, und dann dem ersten Reaktor **40** zugeführt.

[0041] Das gereinigte Biuret, das dem ersten Reaktor **40** zugeführt wird, reagiert mit der Metallhydrohalogen-Verbindung (zum Beispiel NaOCl) oder dem Halogen (zum Beispiel Chlor) und der Base, um Metallmonohalogenbiuretsalz zu bilden, anschließend wird das hergestellte Metallmonohalogenbiuretsalz dem zweiten Reaktor **50** zugeführt. Das Metallmonohalogenbiuretsalz reagiert mit Ammoniak, um Hydrazodicarbonamid zu erzeugen, das Ammoniak wird vorzugsweise aus dem Ammoniak-Konzentrator **20** zugeführt. Das erhaltene Hydrazodicarbonamid und überschüssiges Ammoniak werden dem Ammoniakverdampfer **52** zugeführt. Der Ammoniakverdampfer **52** verdampft das überschüssige Ammoniak, und das verdampfte Ammoniak wird dem Ammoniak-Konzentrator **20** zugeführt. Das von dem überschüssigen Ammoniak abgetrennte Hydrazodicarbonamid wird durch einen Dehydrator **54**, wie zum Beispiel ein Filter, gereinigt.

[0042] Wie in Gleichung 13 und [Fig. 1](#) gezeigt, kann, gemäß der vorliegenden Erfindung, das Hydrazodicarbonamid in einem einigen kontinuierlichen Prozess aus dem Ausgangsmaterial, Harnstoff, hergestellt werden. Da der gesamte Prozess kontinuierlich durchgeführt wird, kann die Effizienz des Verfahrens verbessert werden. Außerdem können die Herstellungskosten durch eine bedeutende Verringerung der erforderlichen Menge an Rohmaterial aufgrund der Tatsache, dass Metallmonohalogenbiuretsalz mit Ammoniak reagiert, das als Nebenprodukt bei dem Prozess der Biuretbildung erzeugt wird, verringert werden. Auf diese Weise kann Hydrazodicarbonamid umweltfreundlich durch Verwendung des umweltfeindlichen Nebenprodukts Ammoniak hergestellt werden.

[0043] Im Folgenden werden bevorzugte Beispiele und Herstellungsbeispiele zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung zur Verfügung gestellt. Die vorliegende Erfindung sollte jedoch nicht als durch die folgenden Beispiele begrenzt verstanden werden.

[Herstellungsbeispiele 1 bis 4: Darstellung von Biuret]

[0044] Ein 4-Hals-Rundkolben wurde mit 500 g (8,33 Mol) Harnstoff bestückt, kräftig gerührt, und es wurde Luft an der Unterseite des Kolbens mit der in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeit injiziert. Gleichzeitig wurde die Reaktion während 5 Stunden ausgeführt, wobei die Reaktionstemperatur durch Heizen bei 140°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffes durch Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

[Tabelle 1]

Beispiel	Luftinjektions-geschwindigkeit (l/min)	Gehalt an Harnstoff (Gew.-%)	Gehalt an Biuret (Gew.-%)	Gehalt an Cyanursäure und anderem Feststoff (Gew.-%)
1	0	62	35	3
2	1	41	55	4
3	2	38	60	2
4	4	37	61	2

[Herstellungsbeispiele 5 bis 7: Darstellung von Biuret]

[0045] Biuret wurde nach dem selben Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Re-

aktion 3 Stunden lang durchgeführt wurde, während die Reaktionstemperatur variiert und die Luftinjektionsgeschwindigkeit bei 2 l/min gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wird die Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffes durch Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

[Tabelle 2]

Beispiel	Reaktions-temperatur (°C)	Gehalt an Harnstoff (Gew.-%)	Gehalt an Biuret (Gew.-%)	Gehalt an Cyanursäure und anderem Feststoff (Gew.-%)
4	150	47	50	3
5	160	38,5	57	4,3
6	170	28	65	7

[Herstellungsbeispiele 8 bis 10: Darstellung von Biuret]

[0046] Biuret wurde nach dem selben Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion mit einer Erniedrigung des Drucks durch eine Vakuumpumpe an Stelle von Luftinjektion, wie in der folgenden Tabelle 3 angegeben, ausgeführt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wird die Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffes durch Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

[Tabelle 3]

Beispiel	Druck (mmHg)	Gehalt an Harnstoff (Gew.-%)	Gehalt an Biuret (Gew.-%)	Gehalt an Cyanursäure und anderem Feststoff (Gew.-%)
8	380	56	50	4
9	190	41,5	55	3,5
10	100	40	57	3

[Herstellungsbeispiele 11 bis 13: Darstellung von Biuret]

[0047] Biuret wurde nach dem selben Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion unter Verwendung von 0,05 Mol unterschiedlicher Katalysatoren pro 1 Mol Harnstoff ausgeführt wurde, und die Luftinjektionsgeschwindigkeit bei 2 l/min fixiert wurde. Nach Beendigung der Reaktion wird die Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffes durch Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 4 angegeben.

[Tabelle 4]

Beispiel	Katalysator	Gehalt an Harnstoff (Gew.-%)	Gehalt an Biuret (Gew.-%)	Gehalt an Cyanursäure und anderem Feststoff (Gew.-%)
11	Schwefelsäure	34	62	4
12	Natriumphosphat	36	61	3
13	Thionylchlorid	35	62	3

[Herstellungsbeispiel 14: Synthese von Natriumchlorbiuretsalz]

[0048] Ein 2 l-Glassreaktor wurde mit 423,1 g (0,287 Mol) einer Aufschlämmungslösung aus 7% Biuret bestückt und unter Rühren auf 5°C gekühlt. Zu diesem Reaktor wurde eine wässrige Lösung von 12% Natrium-

hypochlorit gegeben, und die Reaktionstemperatur des Systems wurde unterhalb von 5°C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung durch Iodometrie und unter Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert. Das verfügbare Chlor betrug 3,37%. Dies entspricht einer Ausbeute von 98%.

[Herstellungsbeispiel 15: Synthese von Natriumchlorbiuretsalz]

[0049] Ein 2 l-Glassreaktor wurde mit 423,1 g (0,287 Mol) einer Aufschlammungslösung aus 7% Biuret bestückt und unter Rühren auf 5°C gekühlt. Zu diesem Reaktor wurden 223 g (0,575 Mol) einer wässrigen Lösung von 10,3%igem Natriumhydroxid gegeben und es wurden 20,3 g (0,287 Mol) gasförmiges Chlor gegeben, wobei die Reaktionstemperatur des Systems unterhalb von 10°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung durch Iodometrie und unter Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert. Das verfügbare Chlor betrug 3,0%.

[0050] Dies entspricht einer Ausbeute von 98%.

[Herstellungsbeispiel 16: Synthese von Natriumchlorbiuretsalz]

[0051] Ein 2 l-Glassreaktor wurde mit 423,1 g (0,287 Mol) einer Aufschlammungslösung aus 7% Biuret bestückt und unter Rühren auf 5°C gekühlt. Zu diesem Reaktor wurden 20,3 g (0,287 Mol) gasförmiges Chlor gegeben, wobei die Reaktionstemperatur des Systems unterhalb von 10°C gehalten wurde. Nach der Zugabe des gasförmigen Chlors wurden 223 g (0,575 Mol) einer wässrigen Lösung von 10,3%igem Natriumhydroxid unter kräftigem Rühren zugegeben, und die Temperatur wurde unterhalb von 5°C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung durch Iodometrie und unter Verwendung von Flüssigkeitschromatographie analysiert. Das verfügbare Chlor betrug 3,0%. Dies entspricht einer Ausbeute von 98%.

[Beispiele 1–9: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0052] Ein 2 l-Autoklav wurde mit 593,1 g Natriumchlorbiuretsalz bestückt, das aus dem obigen Herstellungsbeispiel 14 erhalten wurde, und unter Rühren auf 10°C gekühlt. Unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur der Lösung unterhalb von 10°C wurden 600 g (8,8 Mol) 25%ige Ammoniaklösung unter kräftigem Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde unter Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in Tabelle 5 angegeben.

[Tabelle 5]

Beispiel	Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit)	Ausbeute (%)
1	30°C, 1 h	85
2	30°C, 2 h	90
3	30°C, 3 h	89
4	60°C, 1 h	91
5	60°C, 2 h	89
6	60°C, 3 h	90
7	90°C, 1 h	88
8	90°C, 2 h	89
9	90°C, 3 h	90

[Beispiele 10–18: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0053] Die Reaktion wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 4 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 0,05 Mol der in Tabelle 6 gezeigten unterschiedlichen Katalysatoren zugegeben wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in Tabelle 6 angegeben.

[Tabelle 6]

Beispiel	verwendeter Katalysator	Ausbeute (%)
10	ZnCl ₂	94
11	Zn(OH) ₂	92
12	AlCl ₃	90
13	BaCl ₂	91
14	CdCl ₂	92
15	ZnSO ₄	93
16	ZnCl ₂ + AlCl ₃ (jeweils 0,025 Mol)	96
17	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	94
18	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	96

[Beispiele 19–27: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0054] Ein 2 l-Autoklav wurde mit 593,1 g Natriumchlorbiuretsalz bestückt, das aus dem obigen Herstellungsbeispiel 15 erhalten wurde, und unter Rühren auf 10°C gekühlt. Unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur der Lösung unterhalb von 10°C wurden 600 g (8,8 Mol) 25%ige Ammoniaklösung unter kräftigem Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde unter Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in der folgenden Tabelle 7 angegeben.

[Tabelle 7]

Beispiel	Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit)	Ausbeute (%)
19	30°C, 1 h	78
20	30°C, 2 h	89
21	30°C, 3 h	89
22	60°C, 1 h	88
23	60°C, 2 h	90
24	60°C, 3 h	90
25	90°C, 1 h	87
26	90°C, 2 h	86
27	90°C, 3 h	89

[Beispiele 28–36: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0055] Die Reaktion wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 22 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 0,05 Mol der in der folgenden Tabelle 8 gezeigten unterschiedlichen Katalysatoren zugegeben wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in Tabelle 8 angegeben.

[Tabelle 8]

Beispiel	verwendeter Katalysator	Ausbeute (%)
28	ZnCl ₂	94
29	Zn(OH) ₂	91
30	AlCl ₃	89
31	BaCl ₂	91
32	CdCl ₂	93
33	ZnSO ₄	92
34	ZnCl ₂ + AlCl ₃ (jeweils 0,025 Mol)	97
35	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	93
36	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	96

[Beispiele 37–45: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0056] Ein 2 l-Autoklav wurde mit 593,1 g Natriumchlorbiuretsalz bestückt, das aus dem obigen Herstellungsbeispiel 16 erhalten wurde, und unter Rühren auf 10°C gekühlt. Unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur der Lösung unterhalb von 10°C wurden 600 g (8,8 Mol) 25%ige Ammoniaklösung unter kräftigem Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde unter Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in der folgenden Tabelle 9 angegeben.

[Tabelle 9]

Beispiel	Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit)	Ausbeute (%)
37	30°C, 1 h	79
38	30°C, 2 h	88
39	30°C, 3 h	89
40	60°C, 1 h	89
41	60°C, 2 h	90
42	60°C, 3 h	91
43	90°C, 1 h	88
44	90°C, 2 h	88
45	90°C, 3 h	89

[Beispiele 46–54: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0057] Die Reaktion wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 40 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 0,05 Mol der in der folgenden Tabelle 10 gezeigten unterschiedlichen Katalysatoren zugegeben wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in Tabelle 10 angegeben.

[Tabelle 10]

Beispiel	verwendeter Katalysator	Ausbeute (%)
46	ZnCl ₂	93
47	Zn(OH) ₂	90
48	AlCl ₃	90
49	BaCl ₂	90
50	CdCl ₂	92
51	ZnSO ₄	89
52	ZnCl ₂ + AlCl ₃ (jeweils 0,025 Mol)	95
53	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	93
54	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (jeweils 0,025 Mol)	94

[Beispiele 55–58: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0058] Ein 2 l-Autoklav wurde mit 593,1 g Natriumchlorbiuretsalz bestückt, das aus dem obigen Herstellungsbeispiel 14 erhalten wurde, und unter Rühren auf 10°C gekühlt. Unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur der Lösung unterhalb von 10°C wurde eine wässrige Ammoniaklösung über 1 Stunde unter kräftigem Rühren in den in der folgenden Tabelle 11 gezeigten Mengen zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in der folgenden Tabelle 11 angegeben.

[Tabelle 11]

Beispiel	Molverhältnis von Ammoniak zu Natriumchlorbiuretsalz (%)	Ausbeute (%)
55	15	75
56	30	87
57	60	90
58	90	89

[Beispiele 59–62: Synthese von Hydrazodicarbonamid]

[0059] Ein 2 l-Autoklav wurde mit 593,1 g Natriumchlorbiuretsalz bestückt, das aus dem obigen Herstellungsbeispiel 14 erhalten wurde, und unter Rühren auf 10°C gekühlt, und es wurden verschiedene in Tabelle 12 gezeigte organische Lösungsmittel in einer Menge von 0,5-Mal dem Gewicht an Wasser zugegeben. Unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur der Lösung unterhalb von 10°C wurden 600 g einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung über 1 Stunde unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde nicht umgesetztes Ammoniak entfernt, und die Reaktionslösung wurde filtriert, um wasserunlösliches Hydrazodicarbonamid zu erhalten, die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid wurde berechnet und in der folgenden Tabelle 12 angegeben.

[Tabelle 12]

Beispiel	verwendetes Lösungsmittel	Ausbeute (%)
59	Methanol	90
60	Dimethylformamid	94
61	Tetrahydrofuran	90
62	Acetonitril	88

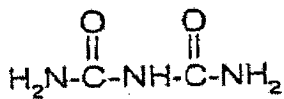
[0060] Wie oben beschrieben, kann mittels des Verfahrens und der Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazo-

dicarbonamid gemäß der vorliegenden Erfindung Hydrazodicarbonamid aus kostengünstigem und leicht zu beschaffendem Harnstoff als Ausgangsmaterial synthetisiert werden. Außerdem kann Hydrazodicarbonamid aufgrund der Minimierung von Nebenprodukten und des eingesetzten Rohmaterials sparsam und umweltfreundlich und mit hoher Effizienz durch einen kontinuierlichen Prozess hergestellt werden.

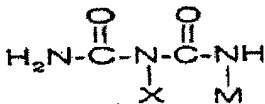
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid, umfassend die Schritte:
Erzielen von Biuret der Formel 1 und Ammoniak durch Pyrolyse von Harnstoff;
Erzielen von Metallmonohalogenbiuretsalz der Formel 2 oder 3 durch Umsetzen des erhaltenen Biurets mit einer Metallhypohalogenverbindung oder mit Halogen und einer Base; und
Umsetzen des erhaltenen Metallmonohalogenbiuretsalzes mit Ammoniak einschließlich Ammoniak, das aus dem Harnstoffpyrolyseverfahren erzeugt wird, und wobei das Molverhältnis des Metallmonohalogenbiuretsalzes und des Gesamtammoniaks 1:1–1:1000 beträgt.

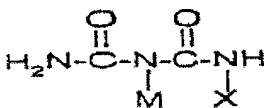
[Formel 1]



[Formel 2]



[Formel 3]



worin in den Formeln 2 und 3 M Metall bedeutet und X Halogen bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei die Temperatur der Pyrolyse von Harnstoff 100 bis 300°C beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Harnstoffpyrolyseverfahren unter Entfernung von Ammoniak aus dem Reaktionssystem durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Harnstoffpyrolyseverfahren unter einem Verfahren des Injizierens von Inertgas und/oder unter einem Verfahren der Verminderung des Drucks des Reaktionssystems durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Harnstoffpyrolyseverfahren in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchgeführt wird, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem anorganischen Säurekatalysator, einem Katalysator vom Säure-Typ und Phosphor umfassenden Substanzen.

6. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis des Biurets und der Metallhypohalogenverbindung 1:0,1–1:2 beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Metallmonohalogenbiuretsalz erhalten wird a) durch Vermischen von Metallhydroxid mit dem Biuret der Formel 1 und danach Umsetzen des erhaltenen Produkts mit Halogen, oder b) durch Umsetzen des Biurets der Formel 1 mit gasförmigem Halogen und danach Vermischen des erhaltenen Produkts mit einer Base.

8. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Verfahren zur Erzielung des Metallmonohalogenbiuretsalzes bei einer Temperatur unterhalb 60°C durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Ammoniak flüssiges Ammoniak, gasförmiges Ammoniak oder Ammoniumhydrat ist.

10. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei die Umsetzung des Metallmonohalogenbiuretsalzes mit dem Ammoniak bei einer Temperatur von 0 bis 150°C durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 1, wobei das Reaktionslösungsmittel eine Mischung aus Wasser und einem zweiten Lösungsmittel ist, wobei das zweite Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel ist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Mischungen hiervon, oder ein aprotisches Lösungsmittel, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid und Mischungen hiervon.

12. Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid, umfassend:
einen Pyrolyseofen, um durch Pyrolysieren von Harnstoff, Biuret und Ammoniak zu erhalten;
einen Rekristallisationsreaktor, um das aus dem Pyrolyseofen erhaltene Biuret zu reinigen;
einen ersten Reaktor zur Erzielung eines Metallmonohalogenbiuretsalzes durch Umsetzen des Biurets mit einer Metallhypohalogenverbindung oder mit Halogen und einer Base;
einen zweiten Reaktor zur Synthetisierung des Hydrazodicarbonamids durch Umsetzen des Monohalogenbiuretmetallsalzes mit Ammoniak; und
einen Ammoniakverdampfer, um überschüssiges Ammoniak von Hydrazodicarbonamid abzutrennen und das abgetrennte Ammoniak einem Ammoniakkonzentrator zuzuführen, wobei der Ammoniakkonzentrator dazu dient, überschüssiges Ammoniak und Ammoniak, das aus dem Pyrolyseofen erhalten wird, zu konzentrieren, und das konzentrierte Ammoniak dem zweiten Reaktor zuzuführen.

13. Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 12, wobei der Pyrolyseofen einen Gasinjektor besitzt, um Inertgas, das nicht mit Isocyanensäure reagiert, in den Pyrolyseofen zu injizieren.

14. Vorrichtung zur Herstellung von Hydrazodicarbonamid nach Anspruch 12, wobei der Pyrolyseofen Mittel zur Druckreduzierung besitzt, um das Ammoniak aus dem Pyrolyseofen zu entfernen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

