



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 702**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01981121 .5**

86 Fecha de presentación : **24.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1446378**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida usando urea como material de partida.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **J & J Chemical Co. Ltd.**
472-2 Gajwa-dong, Seo-gu
Incheon-city 404-250, KR

72 Inventor/es: **Lee, Chun-Hyuk y**
Han, Sang-Jin

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

ES 2 284 702 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

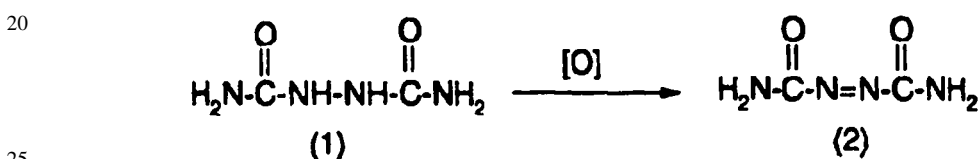
Método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida usando urea como material de partida.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida con urea como material de partida, y más particularmente a un método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida económicamente y de una manera medioambientalmente deseable produciendo biuret con urea, y haciendo reaccionar el biuret obtenido con el amoníaco producido durante el proceso de síntesis de biuret.

Antecedentes de la invención

La hidrazodicarbonamida (HDCA) es un compuesto útil como materia prima para preparar azodicarbonamida que se usa ampliamente como agente espumante. Como se muestra en la siguiente ecuación de reacción 1, la azodicarbonamida (2) puede obtenerse por oxidación de hidrazodicarbonamida (1) con el agente oxidante apropiado.

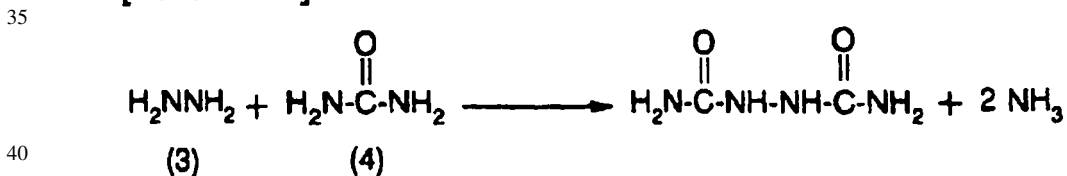
[Ecuación 1]

25

Los métodos convencionales para preparar la hidrazodicarbonamida incluyen métodos de (i) utilizar hidrazina como material de partida, (ii) síntesis directa a partir de urea, (iii) obtener semicarbazida usando urea, y después convertir la semicarbazida obtenida en hidrazodicarbonamida, y (iv) usar biuret como material de partida.

30

En el método de utilización de hidrazina como material de partida (Ecuación de Reacción 2), se produce hidrazodicarbonamida haciendo reaccionar un mol de hidrazina (3) con 2 mol de urea (4),

[Ecuación 2]

40

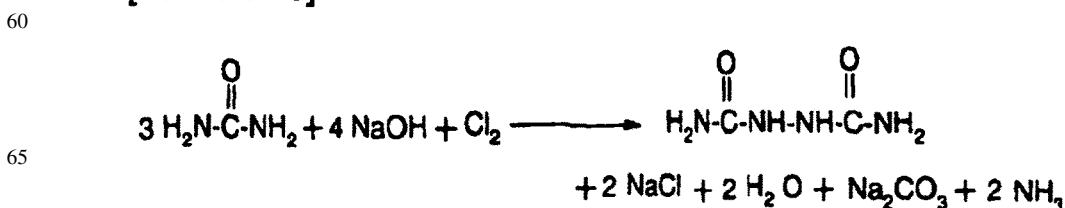
La reacción identificada anteriormente tiene el mérito de que el proceso es sencillo, aunque tiene inconvenientes porque el material de partida, hidrazina, es difícil de sintetizar y caro. Los métodos representativos para preparar hidrazina incluyen el proceso Rasching y el método de utilización de ketazina. Sin embargo, hay algunos problemas porque la hidrazina obtenida por estos métodos necesita un proceso de concentración y un proceso de hidrólisis. Por lo tanto, los costes para energía y utilidad son demasiado altos y en consecuencia el coste de producción aumenta. Adicionalmente, la hidrazina puede prepararse también mediante el procesado de urea que hace reaccionar urea con hipoclorito sódico e hidróxido sódico. Pero este método necesita un exceso de hidróxido sódico y el coste para retirar el subproducto carbonato sódico es muy alto, y se necesitan muchos productos químicos para retirar el subproducto. De esta manera, este método se estima que no es económico y es medioambientalmente no deseable.

45

50

La siguiente en la Ecuación 3 representa el método de síntesis directa de hidrazodicarbonamida usando urea. Como se muestra en la Ecuación 3, la reacción de 3 moles de urea con 4 moles de hidróxido sódico y un mol de cloro produce un mol de hidrazodicarbonamida. Pero este método tampoco es apropiado porque el coste de producción es alto debido a la necesidad de exceso de reactivos y el proceso es muy complicado. Y hay otro problema importante puesto que se forma mucho amoníaco como subproducto, que es medioambientalmente no deseable.

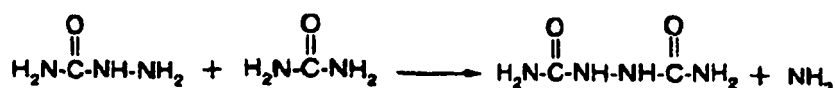
55

[Ecuación 3]

65

Seguindo la Ecuación 4 muestra otro método de síntesis de hidrazodicarbonamida. El método comprende las etapas de obtener semicarbazida usando urea y posteriormente convertir la semicarbazida obtenida en hidrazodicarbonamida. Como se muestra en la Ecuación 4, la sal de monoclourea sódica se obtiene por reacción de urea con hipoclorito sódico y la sal de monoclourea sódica reacciona con un exceso de amoniaco en presencia de catalizador para producir el intermedio (semicarbazida) y después la semicarbazida obtenida reacciona con urea para producir el producto final (hidrazodicarbonamida).

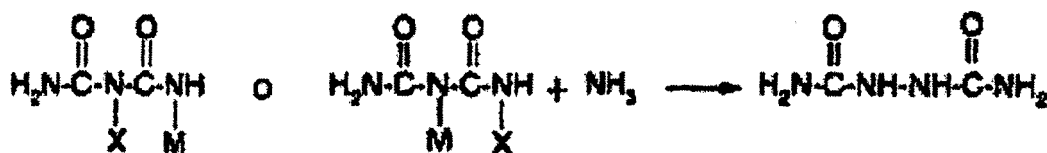
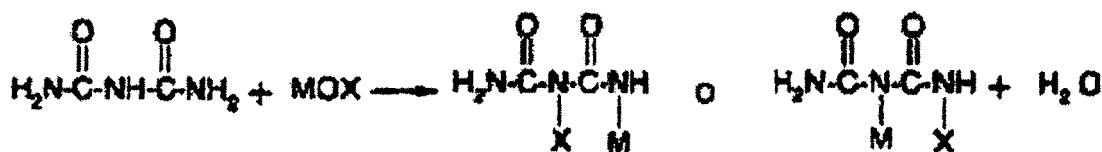
[Ecuación 4]



Sin embargo esta reacción tampoco es eficaz económicamente porque la reacción necesita más de 500 veces de exceso de amoniaco por sal de monoclourea sódica, o la semicarbazida se obtiene un catalizador caro. Está también el problema de que todo el proceso se hace más largo debido a que debe seguirse la reacción adicional de convertir la semicarbazida en hidrazodicarbonamida.

Seguindo la Ecuación 5 muestra el método de síntesis de hidrazodicarbonamida usando biuret (Solicitud Internacional PCT/KROO/00180). Comprende las etapas de obtener sal de monohalobiuret metálico haciendo reaccionar biuret con hipohalogenuro metálico (MOX), y posteriormente hacer reaccionar el monohalobiuret metálico obtenido con amoniaco para obtener hidrazodicarbonamida.

[Ecuación 5]



Sin embargo, el método anterior de producción de hidrazodicarbonamida usando biuret como material de partida tiene problemas en que el proceso en su conjunto no es económico y es medioambientalmente no deseable porque el biuret usado como material de partida es muy caro o contiene muchas impurezas, y la reacción de biuret con amoniaco para sintetizar hidrazodicarbonamida necesita amoniaco adicional.

Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar hidrazodicarbonamida económicamente y de una forma medioambientalmente deseable usando urea que es barata y fácil de adquirir como material de partida.

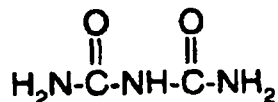
Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida que puede minimizar la cantidad de subproductos y materiales de partida.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida con alto rendimiento realizando todo el proceso de una manera continua.

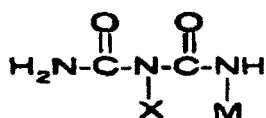
Para conseguir estos objetos, la presente invención proporciona un método para preparar hidrazodicarbonamida que comprende las etapas de obtener biuret de Fórmula 1 y amoniaco pirolizando urea, obtener sal de monohalobiuret metálico de Fórmula 2 ó 3 haciendo reaccionar el biuret obtenido con un compuesto hipohalogenuro metálico con

halógeno y base, y hacer reaccionar la sal de monohalobiuret metálico obtenida incluyendo amoniaco que se produce a partir del proceso de pirólisis de urea, y la proporción en moles de sal monohalobiuret metálico a amoniaco total es 1:1 - 1:1000.

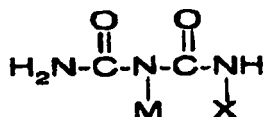
5 **[Fórmula 1]**



15 **[Fórmula 2]**



25 **[Fórmula 3]**



En las Fórmulas 2 y 3 anteriores, M representa metal y X representa halógeno. Preferiblemente, la temperatura de pirólisis de urea es 100-300°C, y el proceso de pirólisis se realiza mientras se retira amoniaco, y el amoniaco retirado reacciona con la sal de monohalobiuret metálico.

35 La presente invención proporciona adicionalmente un aparato para preparar hidrazodicarbonamida que incluye un horno de pirólisis para obtener biuret y amoniaco pirolizando urea; un reactor de recristalización para purificar el biuret obtenido del horno de pirólisis; un primer reactor para obtener una sal de monohalobiuret metálico haciendo reaccionar el biuret con un compuesto de hipohalogenuro metálico o con halógeno y base; un segundo reactor para sintetizar la hidrazodicarbonamida haciendo reaccionar la sal de monohalobiuret metálico con amoniaco; y un evaporador de amoniaco para separar el exceso de amoniaco de la hidrazodicarbonamida y para enviar el amoniaco separado al concentrador de amoniaco donde el concentrador de amoniaco concentra el exceso de amoniaco y el amoniaco obtenido del horno de pirólisis, y para suministrar el amoniaco concentrado al segundo reactor. El horno de pirólisis puede incluir un inyector de gas para inyectar gas inerte, que no reacciona con el ácido isocianico, en el horno de pirólisis, y puede incluir un medio para disminuir la presión para retirar el amoniaco del horno de pirólisis.

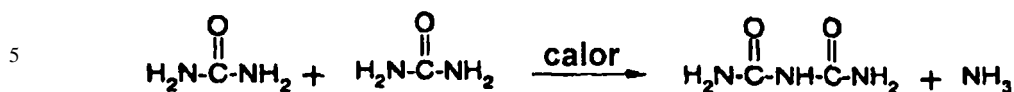
45 **Breve descripción de los dibujos**

Una comprensión más completa de la invención y muchas de las ventajas correspondientes de la misma, resultarán fácilmente evidentes cuando ésta se entienda mejor por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con el dibujo adjunto en el que:

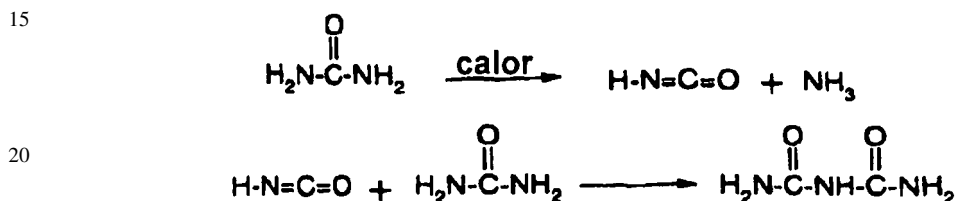
La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con una realización de la presente invención.

55 **Descripción detallada de la invención**

60 La presente invención se entenderá más claramente a partir de la siguiente descripción detallada con referencia al dibujo adjunto. Para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la presente invención, en primer lugar, el biuret representado por la Fórmula I y amoniaco se producen pirolizando urea a una temperatura por encima del punto de fusión de urea. Generalmente el biuret se usa ampliamente como precursor de productos farmacéuticos, productos para eliminar las malas hierbas y reactivos para análisis. Se usa también en una gran cantidad como alimento para rumiantes y se aplica en diversos campos de resinas plásticas. Adicionalmente, se informa de que algunos derivados de biuret funcionan como agente de curado fisiológico o agente terapéutico químico. La siguiente Ecuación 6 muestra el proceso de síntesis de biuret pirolizando urea.

[Ecuación 6]

10 Como se muestra en la Ecuación 6, la pirólisis de 2 moles de urea da biuret por eliminación de amoníaco. Más precisamente, como se muestra en la siguiente Ecuación 7, se supone que se forman ácido isocianúrico y amoníaco por pirólisis de urea en primer lugar, y después el ácido isocianúrico reacciona con otra urea, que da el producto biuret diana.

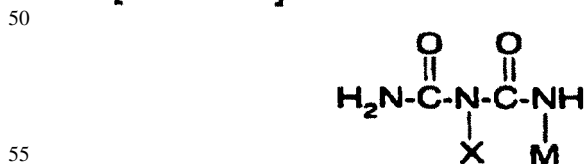
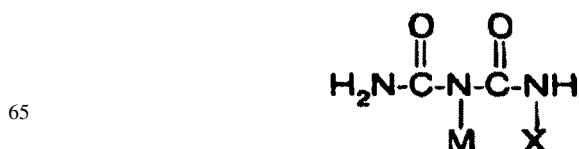
[Ecuación 7]

25 La síntesis de biuret por pirólisis de urea tiene beneficios en que la reacción es sencilla y el funcionamiento del proceso de reacción es fácil, aunque tiene también inconvenientes puesto que la proporción de conversión de urea a biuret es baja porque muchas impurezas tales como triuret y ácido cianúrico se forman debido a la reacción de biuret con ácido isocianúrico en el proceso de formación de biuret. Si la temperatura aumenta y el tiempo de reacción se alarga para aumentar la proporción de conversión, las impurezas tales como triuret y ácido cianúrico aumentan también. Si se disminuye la temperatura para reducir las impurezas, la velocidad de reacción será muy lenta lo que hace al proceso no económico. En la presente invención, para aumentar el rendimiento de biuret y reducir las impurezas, la temperatura se mantiene preferiblemente a 100-300°C y más preferiblemente se mantiene a 130-170°C.

35 Adicionalmente, si se inyecta en el reactor gas inerte tal como aire y nitrógeno que no reacciona con ácido isocianúrico y/o la presión del reactor disminuye, el amoníaco, el subproducto formado durante la reacción, puede retirarse eficazmente del reactor. Después la velocidad de reacción aumenta, y la formación de impurezas puede disminuirse también. Además, el compuesto orgánico en fase líquida que puede cambiarse al gas inerte en el reactor de alta temperatura puede usarse como fuente de gas inerte.

40 Adicionalmente, si fuera necesario, puede usarse un catalizador para aumentar la velocidad de reacción de pirólisis. Preferiblemente un catalizador ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico y un catalizador de tipo ácido, tal como cloruro de tionilo y sustancias que contienen fósforo tales como fosfato sódico pueden usarse como catalizador. La cantidad preferible de catalizador es de 0,001-0,5 moles por 1 mol de urea, y más preferiblemente la cantidad es de 0,01-0,3 moles por 1 mol de urea.

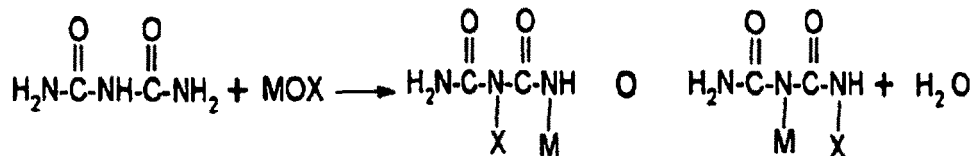
45 La sal de monohalobiuret metálica de la siguiente Fórmula 2 ó 3 puede producirse haciendo reaccionar el biuret obtenido con un compuesto de hipohalogenuro metálico o halógeno y base.

[Fórmula 2]**[Fórmula 3]**

ES 2 284 702 T3

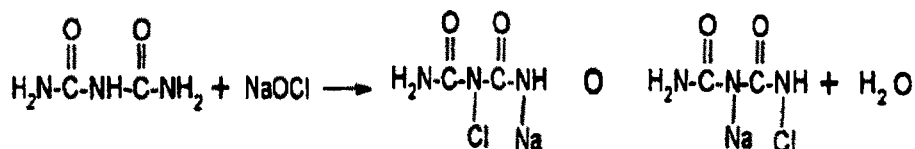
En las Fórmulas 2 y 3 anteriores, M representa metal y X representa halógeno. El método directo de preparación de sal de monohalobiuret metálico haciendo reaccionar biuret con un compuesto de hipohalogenuro metálico se muestra en la Ecuación 8, y el ejemplo específico se muestra en la Ecuación 9.

[Ecuación 8]



En la ecuación anterior, M representa metal y X representa halógeno.

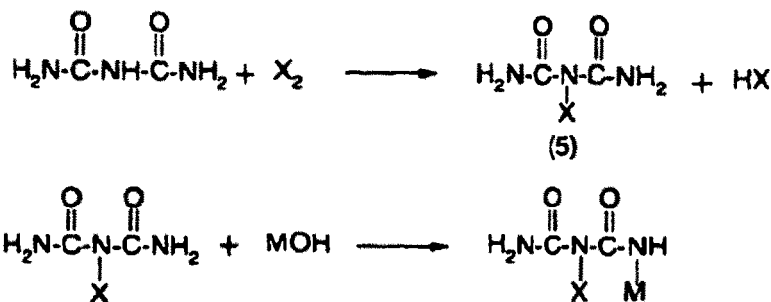
[Ecuación 9]



Haciendo referencia a la Ecuación 9 anterior, el biuret reacciona con hipoclorito sódico para formar sal de clorobiuret sódico. Como la reacción anterior es exotérmica, el sistema de reacción preferiblemente se mantendrá a baja temperatura. Aunque la sal de clorobiuret sódico obtenida es estable frente a un calor moderado, puede prepararse a temperatura ambiente. La temperatura de reacción preferible es menor de 60°C, y más preferiblemente -10-60°C, y aún más preferiblemente -5-35°C. Considerando la eficacia económica y la facilidad operativa, la proporción molar de la reacción de hipohalogenuro metálico por un mol de urea es preferiblemente entre 0,1 y 2. Cuando la proporción en moles de reacción es menor de 1 mol, el exceso de biuret puede recuperarse y reutilizarse. En la reacción anterior, cuando la proporción en moles de reacción es menor de 0,1 a la temperatura de reacción es menor de -10°C, el tiempo de reacción será demasiado largo. Y si la proporción moles de la reacción es mayor de 2, los costes de producción aumentan y puede ocurrir la reacción secundaria. Además, si la temperatura de reacción es mayor de 60°C, la sal de monohalobiuret metálico producido puede descomponerse porque es inestable a alta temperatura. La sal de clorobiuret sódico obtenida en las condiciones mencionadas anteriormente puede usarse directamente o puede almacenarse para la siguiente reacción.

Un proceso para producir sal de monohalobiuret metálico de Fórmula 2 ó 3 anterior haciendo reaccionar biuret con halógeno y base se muestra en la Ecuación 10. Como se muestra en la ecuación 10, después de hacer reaccionar biuret con halógeno tal como cloro o un compuesto de halógeno para obtener monohalobiuret (5), la sal de monohalobiuret metálico puede obtenerse añadiendo base tal como hidróxido metálico (por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico) al monohalobiuret (5) obtenido.

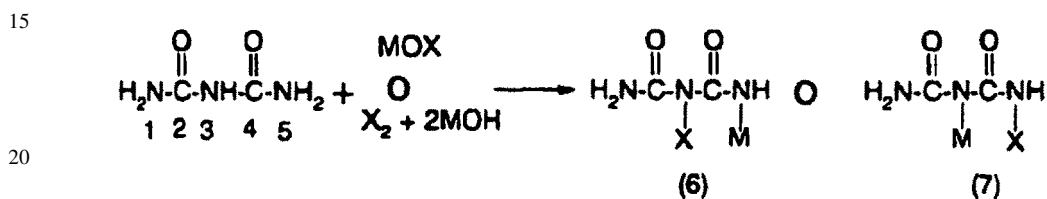
[Ecuación 10]



En la Ecuación 10 anterior, M representa metal y X representa halógeno.

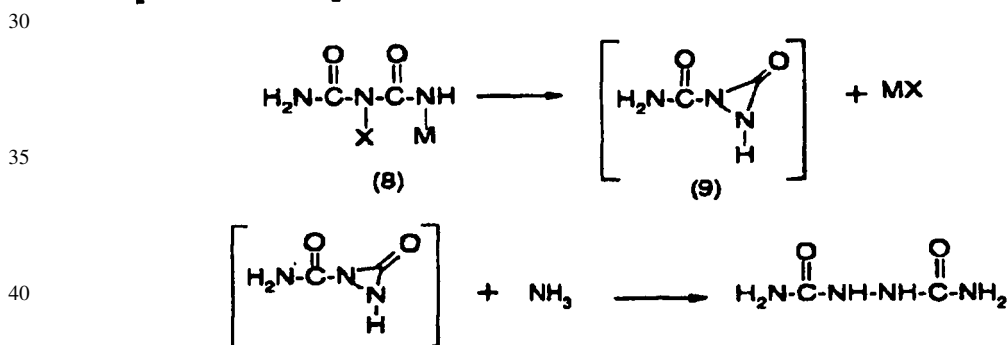
Considerando que la reacción para obtener monohalobiuret (5) es exotérmica, sería ventajoso que la temperatura de reacción se mantenga baja, específicamente menor de 60°C, preferiblemente -10-60°C y más preferiblemente -5-30°C para la velocidad de reacción apropiada y la estabilidad de reacción. Como alternativa, la sal de monohalobiuret metálica puede obtenerse mezclando hidróxido metálico con biuret en primer lugar, y después haciendo reaccionar halógeno con el producto obtenido. Como esta reacción también es exotérmica, la temperatura de reacción debe mantenerse baja específicamente a -10-60°C y más preferiblemente -5-30°C. En la reacción anterior, cuando la temperatura de reacción es menor de 10°C, el tiempo de reacción será demasiado largo y cuando la temperatura de reacción es mayor de 60°C, la sal de monohalobiuret metálico puede descomponerse porque es inestable frente al calor. Como se muestra en la Ecuación 11, la sal de monohalobiuret metálico obtenida puede ser sal de 3-monohalobiuret metálico (6) o sal de 1-monohalobiuret metálico (7).

[Ecuación 11]

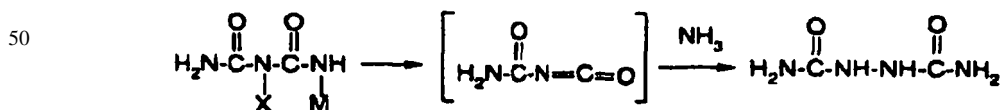


Para producir hidrazodicarbonamida, la sal de monobiuret metálico obtenida reacciona con amoníaco que se forma mientras se piroliza la urea. El mecanismo de reacción se supone que es similar a la reacción de Favorskii mostrada en la Ecuación 12 o la reacción de reordenación de Hoffman en la Ecuación 13.

[Ecuación 12]



[Ecuación 13]



Haciendo referencia a la Ecuación 12 anterior, mediante la reacción intermolecular de átomos de nitrógeno aniónicos en la sal de monobiuret metálico (8), se forma el derivado de diaziridinona inestable (9) por formación de enlace de nitrógeno-nitrógeno mientras que el compuesto de halogenuro metálico se elimina. El derivado de diaziridinona (9) reacciona fácilmente con amoníaco altamente reactivo, y se prepara la hidrazodicarbonamida. Adicionalmente, haciendo referencia a la Ecuación 13, se supone que la sal de monohalobiuret metálico se convierte en el compuesto que contiene el grupo isocianato, y el compuesto de isocianato convertido reacciona con el amoníaco altamente reactivo para formar hidrazodicarbonamida.

En la reacción de la sal de monohalobiuret metálico con amoníaco que es el subproducto de la pirólisis de urea, considerando la velocidad de reacción y eficacia, la temperatura de reacción preferible es entre 0 y 150°C, más preferiblemente entre 30 y 150°C. Cuando la temperatura de reacción es menor de 0°C, la velocidad de reacción es demasiado lenta y económicamente ineficaz y cuando la temperatura de la reacción anterior es mayor de 150°C, el coste del equipo aumenta porque el equipo debe diseñarse para soportar la presión interna provocada por la evaporización de amoníaco.

ES 2 284 702 T3

Adicionalmente, puede usarse amoniaco en forma de amoniaco gaseoso, o como amoniaco líquido o amoniaco hidrato. El amoniaco puede usarse preferiblemente con una cantidad en exceso para aumentar la velocidad de reacción. La cantidad de amoniaco es entre 1 y 1000 moles por 1 mol de sal de monohalobiuret metálico. Más preferiblemente es entre 2 y 500 moles, aún más preferiblemente entre 5 y 100 moles. El exceso de amoniaco excepto 1 mol de amoniaco que reacciona con 1 mol de sal de monohalobiuret metálico puede recuperarse y reutilizarse para la siguiente reacción. Cuando la temperatura de reacción es alta mientras se usa una gran cantidad de amoniaco, la presión del sistema de reacción puede aumentarse para evitar la evaporización de amoniaco. Esto mejora la velocidad de reacción y la eficacia y el intervalo de presión preferido es entre 1 y 100 kgf/cm².

De acuerdo con la presente invención, puede conseguirse un alto rendimiento sin usar catalizador. Sin embargo, si se usa un catalizador, es muy útil porque el tiempo de reacción puede acortarse y la eficacia de reacción puede mejorarse. Los ejemplos de catalizador incluyen al menos un compuesto seleccionado entre el grupo compuesto por sal de ácido sulfúrico, sal cloruro, sal carbonato o sal hidróxido de metal básico o metal anfótero y compuestos orgánicos incluyendo los metales. La cantidad preferible de catalizadores entre 0,001 mol, más preferiblemente 0,01-0,5 mol por 1 mol de sal de monohalobiuret metálico. Cuando el catalizador, ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico puede añadirse con la cantidad de 0,05-3,0 mol por 1 mol de sal de monohalobiuret metálico.

Como disolvente del reactivo (biuret) o de todo el sistema de reacción, puede usarse agua, si fuera necesario, como segundo disolvente, puede añadirse un disolvente seleccionado entre el grupo compuesto por un disolvente polar tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, tetrahidrofurano, acetonitrilo y un disolvente aprótico, tal como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetilacetamida. La cantidad del segundo disolvente no está limitada particularmente, aunque la cantidad preferible es entre 0,1 y 50 veces el peso de agua total, más preferiblemente la cantidad es 0,2-3,0. Adicionalmente, el segundo disolvente puede introducirse en el inicio de la reacción como disolvente para biuret o después de mezclar la solución de biuret con solución de hipoclorito sódico.

La reacción para preparar hidrazodicarbonamida usando urea como material de partida de acuerdo con la presente invención se muestra en la Ecuación 14 como un todo. Además, un aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con una realización de la presente invención se muestra en la Figura 1.

[Ecuación 14]



Como se muestra en la Figura 1, un aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con una realización de la presente invención comprende un horno de pirólisis 10 para obtener biuret y amoniaco gaseoso pirolizando urea. El horno de pirólisis 10 incluye preferiblemente un inyector de gas 12 para inyectar gas inerte en el horno de pirólisis 10, o puede incluir un medio (no mostrado) para disminuir la presión del horno 10 para retirar fácilmente amoniaco del horno de pirólisis 10. Los ejemplos no limitantes del gas inerte incluyen aire, nitrógeno y compuesto orgánico en fase líquida que cambia a gas inerte en el horno de pirólisis 10, que no reacciona con ácido isocianico.

El amoniaco retirado de dicho horno de pirólisis 10 se suministra preferiblemente al concentrador de amoniaco 20, y la función del concentrador de amoniaco 20 es concentrar el amoniaco suministrado desde el horno de pirólisis 10 y el exceso de amoniaco restante después de la formación de hidrazodicarbonamida. Las impurezas, tales como ácido cianúrico y triuret, en el biuret producido en el horno de pirólisis 10 se separan en un medio de recristalización que comprende un reactor de recristalización 30 y un deshidratador 32 tal como una centrifuga, y después se suministran al primer reactor 40. El biuret purificado que se envía al primer reactor 40 reacciona con el compuesto de hipohalogenuro metálico (por ejemplo, NaOCl) o halógeno (por ejemplo, cloro) y base para producir la sal de monohalobiuret metálico, y después la sal de monohalobiuret metálico producida se suministra al segundo reactor 50. La sal de monohalobiuret metálico reacciona con amoniaco para producir hidrazodicarbonamida, y el amoniaco se suministra preferiblemente desde el concentrador de amoniaco 20. La hidrazodicarbonamida obtenida y el amoniaco en exceso se suministran al evaporador de amoniaco 52. El evaporador de amoniaco 52 vaporiza el amoniaco en exceso y el amoniaco vaporizado se suministra al concentrador de amoniaco 20. La hidrazodicarbonamida separada del exceso de amoniaco se purifica mediante un deshidratador 54 tal como un filtro.

Como se muestra en la Ecuación 13 y en la Figura 1, de acuerdo con la presente invención, la hidrazodicarbonamida puede prepararse en un proceso continuo a partir de un material de partida, urea. Como todo el proceso se realiza continuamente, la eficacia del proceso puede mejorarse. Además, el coste de producción puede disminuirse reduciendo en gran medida la cantidad requerida de materia prima debido al hecho de que la sal de monohalobiuret metálico reacciona con amoniaco, que se produce como un subproducto en el proceso de formación de biuret. De esta manera, puede prepararse hidrazodicarbonamida de una manera medioambientalmente deseable usando el subproducto amoniaco medioambientalmente no deseable.

ES 2 284 702 T3

En lo sucesivo en este documento, los ejemplos preferibles y ejemplos de fabricación se proporcionan para entender mejor la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no está restringida a los siguientes Ejemplos.

5 Ejemplos de Fabricación 1 a 4

Preparación de biuret

10 Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas se cargó con 500 g (8,33 mol) de urea, se agitó vigorosamente y se inyectó aire al lado inferior del matraz a la velocidad mostrada en la siguiente tabla 1. Simultáneamente se realizó la reacción durante 5 horas manteniendo la temperatura de reacción a 140°C con calentamiento. Una vez completada la reacción, la composición del sólido obtenido se analizó usando cromatografía líquida y el resultado se describió mediante la siguiente Tabla 1.

15

TABLA 1

20

Ejemplo	Velocidad de inyección de aire [l/min]	Contenido de urea (% en peso)	Contenido de biuret (% en peso)	Contenido de ácido cianúrico y otros sólidos (% en peso)
1	0	62	35	3
2	1	41	55	4
3	2	38	60	2
4	4	37	61	2

25

30

35

Ejemplos de Fabricación 5 a 7

Preparación de Biuret

40

Se preparó biuret mediante el mismo método del Ejemplo 1 excepto que la reacción se realizó durante 3 horas mientras se variaba la temperatura de reacción y se mantenía la velocidad de inyección de aire a 2 Umin. Una vez completada la reacción, la composición del sólido obtenido se analiza usando cromatografía líquida y el resultado se analizó usando cromatografía líquida y el resultado se describió mediante la siguiente Tabla 2.

45

TABLA 2

50

Ejemplo	Temperatura de reacción (°C)	Contenido de urea (% en peso)	Contenido de biuret (% en peso)	Contenido de ácido cianúrico y otros sólidos (% en peso)
4	150	47	50	3
5	160	38,5	57	4,3
6	170	28	65	7

55

60

65

ES 2 284 702 T3

Ejemplos de fabricación 8 a 10

Preparación de biuret

5 Se preparó biuret mediante el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que la reacción se realizó disminuyendo la presión como se muestra en la siguiente Tabla 3 mediante una bomba de vacío en lugar de inyección de aire. Una vez completada la reacción, la composición del sólido obtenido se analiza usando cromatografía líquida y el resultado se describió mediante la siguiente Tabla 3.

10 TABLA 3

Ejemplo	Presión (mmHg)	Contenido de urea (% en peso)	Contenido de biuret (% en peso)	Contenido de ácido cianúrico y otros sólidos (% en peso)
15 8	380	56	50	4
20 9	190	41,5	55	3,5
25 10	100	40	57	3

Ejemplos de Fabricación 11 a 13

Preparación de biuret

30 Se preparó biuret mediante el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que la reacción se realizó usando 0,05 moles de diversos catalizadores por 1 mol de urea, y la velocidad de inyección de aire se fija a 2 Umin. Una vez completada la reacción, la composición del sólido obtenido se analiza usando cromatografía líquida y el resultado se describe mediante la siguiente Tabla 4.

40 TABLA 4

Ejemplo	Catalizador	Contenido de urea (% en peso)	Contenido de biuret (% en peso)	Contenido de ácido cianúrico y otros sólidos (% en peso)
45 11	Ácido sulfúrico	34	62	4
50 12	Fosfato sódico	36	61	3
55 13	Cloruro de tionilo	35	62	3

Ejemplo de Fabricación 14

Síntesis de sal de clorobiuret sódico

60 Un reactor de vidrio de 2 l se cargó con 423,1 g (0,287 mol) de solución en suspensión de biuret al 7% y se enfrió a 5°C con agitación. A este reactor se le añadió una solución acuosa de hipoclorito sódico al 12%, y la temperatura de reacción del sistema se mantuvo por debajo de 5°C. Una vez completada la adición, la solución de reacción se analizó por yodometría y usando cromatografía líquida. El cloro disponible era el 3,37%. Esto corresponde a un rendimiento del 98%.

ES 2 284 702 T3

Ejemplo de Fabricación 15

Síntesis de sal de clorobiuret sódico

5 Un reactor de vidrio de 2 l se cargó con 423,1 g (0,287 mol) de solución en suspensión de biuret al 7%, y se enfrió a 5°C con agitación. A este reactor se le añadieron 223 g (0,575 mol) de solución acuosa de hidróxido sódico al 10,3%, y se añadieron 20,3 g (0,287 mol) de cloro gaseoso manteniendo la temperatura de reacción del sistema por debajo de 10°C. Una vez completada la adición, la solución de reacción se analizó por yodometría y usando cromatografía líquida. El cloro disponible era el 3,0%. Esto corresponde a un rendimiento del 98%.

10

Ejemplo de Fabricación 16

Síntesis de sal de clorobiuret sódico

15 Un reactor de vidrio de 2 l se cargó con 423,1 g (0,287 mol) de solución de suspensión de biuret al 7%, y se enfrió a 5°C con agitación. A este reactor se añadieron 20,3 g (0,287 mol) de cloro gaseoso manteniendo la temperatura de reacción del sistema por debajo de 10°C. Después de la adición de cloro gaseoso, se añadieron 223 g (0,575 mol) de solución acuosa del 10,3% de hidróxido sódico mientras se agitaba vigorosamente y la temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 5°C. Una vez completada la adición, la solución de reacción se analizó por yodometría y usando cromatografía líquida. El cloro disponible era el 3,0%. Esto corresponde a un rendimiento del 98%.

20

Ejemplo 1-9

Síntesis de hidrazodicarbonamida

25 Un autoclave de 2 l se cargó con 593,1 g de sal de clorobiuret sódico obtenido mediante el Ejemplo de fabricación 14 anterior, y se enfrió a 10°C con agitación. Manteniendo la temperatura de reacción de la solución por debajo de 10°C, se añadieron 600 g (8,8 mol) de solución acuosa de amoníaco al 25% a esto mientras se agitaba vigorosamente. La reacción se realizó variando la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Una vez completada la reacción, el amoníaco no reaccionado se retiró y la solución de reacción se filtró para conseguir hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe en la Tabla 5.

30

35

TABLA 5

40

Ejemplo	Condiciones de reacción (temperatura, tiempo)	Rendimiento (%)
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

60

65

ES 2 284 702 T3

Ejemplos 10-18

Síntesis de hidrazodicarbonamida

5 La reacción se realizó mediante el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que se añadieron 0,05 moles de diversos catalizadores mostrados en la Tabla 6. Una vez completada la reacción, el amoniaco no reaccionado se retiró, y la solución de reacción se filtró para obtener hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 6.

TABLA 6

Ejemplo	Catalizador usado	Rendimiento (%)
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 (0,025 moles de cada uno)	96
17	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	94
18	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	96

Ejemplos 19-27

Síntesis de hidrazodicarbonamida

35 Se cargó un autoclave de 2 l con 593,1 g de sal de clorobiuret sódico mediante el Ejemplo de Fabricación 15, y se enfrió a 10°C con agitación. Manteniendo la temperatura de reacción de solución por debajo de 10°C, se añadieron 600 g (8,8 mol) de solución acuosa de amoniaco al 25% agitado vigorosamente. La reacción se realizó variando la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Una vez completada la reacción, se retiró el amoniaco no reaccionado y la solución de reacción se filtró para conseguir hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 7.

TABLA 7

Ejemplo	Condiciones de reacción (temperatura, tiempo)	Rendimiento (%)
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

ES 2 284 702 T3

Ejemplos 28-36

Síntesis de hidrazodicarbonamida

5 La reacción se realizó mediante el mismo método que el Ejemplo 22 excepto que se añadieron 0,05 moles de diversos catalizadores mostrados en la siguiente Tabla 8. Una vez completada la reacción, se retiró el amoniaco no reaccionado, y la solución de reacción se filtró para obtener hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 8.

10

TABLA 8

Ejemplo	Catalizador usado	Rendimiento (%)
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 (0,025 moles de cada uno)	97
35	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	93
36	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	96

30

Ejemplos 37-45

35 *Síntesis de hidrazodicarbonamida*

Se cargó un autoclave de 2 l con 593,1 g de sal de clorobiuret sódico obtenido mediante el Ejemplo de Fabricación 16 anterior, y se enfrió a 10°C con agitación. Manteniendo la temperatura de reacción de la solución por debajo de 10°C, se añadieron 600 g (8,8 mol) de solución acuosa de amoniaco al 25% mientras se agitaba vigorosamente. La reacción se realizó variando la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Una vez completada la reacción, se retiró el amoniaco no reaccionado, y la solución de reacción se filtró para obtener hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe en la siguiente Tabla 9.

45

TABLA 9

Ejemplo	Condiciones de reacción (temperatura, tiempo)	Rendimiento (%)
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

65

ES 2 284 702 T3

Ejemplo 46-54

Síntesis de hidrazodicarbonamida

5 La reacción se realizó mediante el mismo método del Ejemplo 40, excepto que se añadieron 0,05 moles de diversos catalizadores mostrados mediante la siguiente Tabla 10. Una vez completada la reacción, el amoníaco no reaccionado se retiró y la solución de reacción se filtró para obtener hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 10.

TABLA 10

Ejemplo	Catalizador usado	Rendimiento (%)
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 (0,025 moles de cada uno)	95
53	ZnCl ₂ + BaCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	93
54	ZnCl ₂ + CdCl ₂ (0,025 moles de cada uno)	94

35 Ejemplos 55-58

Síntesis de hidrazodicarbonamida

40 Se cargó un autoclave de 2 l con 593,1 g de sal de clorobiuret sódico obtenida mediante el Ejemplo de Fabricación 14 anterior, y se enfrió a 10°C con agitación. Manteniendo la temperatura de reacción de la solución por debajo de 10°C, se añadió solución acuosa de amoníaco mientras se agitaba vigorosamente durante 1 hora a la cantidad mostrada mediante la siguiente Tabla 11. Una vez completada la reacción, se retiró el amoníaco no reaccionado, y la solución de reacción se filtró para obtener hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 11.

TABLA 11

Ejemplo	Proporción en moles de amoníaco frente a sal de clorobiuret sódico (%)	Rendimiento (%)
55	15	75
56	30	87
57	60	90
58	90	89

Ejemplos 59-62

Síntesis de hidrazodicarbonamida

5 Se cargó un autoclave de 2 l con 593,1 g de sal de clorobiuret sódico obtenido mediante el Ejemplo de Fabricación 14 anterior, y se enfrió a 10°C con agitación y se añadieron diversos disolventes orgánicos mostrados en la Tabla 12 en la cantidad de 0,5 veces el peso de agua. Manteniendo la temperatura de reacción de la solución por debajo de 10°C, se añadieron 600 g de solución acuosa de amoníaco al 25% mientras se agitaba vigorosamente durante una hora. Una vez completada la reacción, el amoníaco no reaccionado se retiró y la solución de reacción se filtró para obtener
10 hidrazodicarbonamida insoluble en agua y se calculó el rendimiento de hidrazodicarbonamida y se describe mediante la siguiente Tabla 12.

TABLA 12

15

Ejemplo	Disolvente usado	Rendimiento (%)
59	Metanol	90
20 60	Dimetilformamida	94
61	Tetrahidrofurano	90
25 62	Acetonitrilo	88

25

Como se ha descrito anteriormente, con el método y aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la presente invención, puede sintetizarse hidrazodicarbonamida a partir de urea barata y fácil de conseguir como material de partida. Además, la hidrazodicarbonamida puede prepararse de un forma económica y medioambientalmente deseable debido a la minimización de subproductos y entrada de materia prima, y con una alta eficacia a partir de un
30 proceso continuo.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

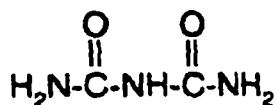
1. Un método para preparar hidrazodicarbonamida que comprende las etapas de:

5 obtener biuret de Fórmula 1 y amoníaco por pirólisis de urea;

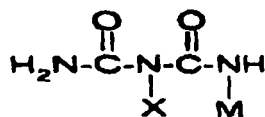
obtener sal de monohalobiuret metálico de Fórmula 2 ó 3 haciendo reaccionar el biuret obtenido con un compuesto de hipohalogenuro metálico o con halógeno y base; y

10 hacer reaccionar la sal de monohalobiuret metálico obtenida con amoníaco incluyendo amoníaco que se produce a partir del proceso de pirólisis de urea, y la proporción en moles de sal de monohalobiuret metálico y el amoníaco total es 1:1 - 1:1000.

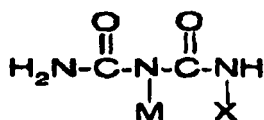
[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



En la Fórmula 2 y 3, M representa metal y X representa halógeno.

2. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de pirólisis de urea es de 100 a 300°C.

3. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso de pirólisis de urea se realiza retirando el amoníaco del sistema de reacción del mismo.

4. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso de pirólisis de urea se realiza con un proceso de inyección de gas inerte y/o con un proceso de reducción de presión del sistema de reacción del mismo.

5. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso de pirólisis de urea se realiza en presencia de al menos un catalizador seleccionado entre el grupo compuesto por catalizador ácido inorgánico, y catalizador de tipo ácido, y sustancias que incluyen fósforo.

6. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción de moles de biuret y compuesto de hipohalogenuro metálico es 1:0,1-1:2.

7. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de monohalobiuret metálico se obtiene a) mezclando hidróxido metálico con el biuret de Fórmula 1, y después haciendo reaccionar el producto obtenido con halógeno, o b) haciendo reaccionar el biuret de Fórmula 1 con halógeno gaseoso, y mezclando después el producto obtenido con una base.

8. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso de obtener la sal de monohalobiuret metálico se realiza a una temperatura por debajo de 60°C.

ES 2 284 702 T3

9. El método de preparación de hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el amoníaco es amoníaco líquido, amoníaco gaseoso, o amoníaco hidratado.

5 10. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción de la sal de monohalobiuret metálico con el amoníaco se realiza a una temperatura de 0 a 150°C.

10 11. El método para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente de la reacción es una mezcla de agua y un segundo disolvente, y el segundo disolvente es un disolvente polar seleccionado entre el grupo compuesto por metanol, etanol, propanol e isopropanol y mezclas de los mismos, o un disolvente aprótico seleccionado entre el grupo compuesto por dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida y mezclas de los mismos.

12. Un aparato para preparar hidrazodicarbonamida que comprende:

15 un horno de pirólisis para obtener biuret y amoníaco pirolizando urea;

un reactor de recristalización para purificar el biuret obtenido a partir del horno de pirólisis;

20 un primer reactor para obtener una sal de monohalobiuret metálico haciendo reaccionar el biuret con el compuesto de hipohalogenuro en metálico o con halógeno y base;

un segundo reactor para sintetizar la hidrazodicarbonamida haciendo reaccionar la sal metálica de monohalobiuret con amoníaco; y

25 un evaporador de amoníaco para separar el exceso de amoníaco de la hidrazodicarbonamida y para suministrar el amoníaco separado a un concentrador de amoníaco, donde el concentrador de amoníaco sirve para concentrar el exceso de amoníaco y el amoníaco obtenido del horno de pirólisis, y para suministrar el amoníaco concentrado al segundo reactor.

30 13. El aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el horno de pirólisis tiene un inyector de gas para inyectar gas inerte, que no reacciona con ácido isociánico, al horno de pirólisis.

35 14. El aparato para preparar hidrazodicarbonamida de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el horno de pirólisis tiene un medio para disminuir la presión para retirar el amoníaco del horno de pirólisis.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

