

345502



PATENTE DE INVENCION

=====

PMC No. 1352

C 07 C 00/00

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

" Procedimiento continuo para sintetizar  
ácido amino-iminometano-sulfínico".

.....

*Solicitante:*

FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente  
633 Third Avenue, New York, New York, 10017. EE.UU.  
de A.

.....

Este invento se refiere a la síntesis del  
ácido amino-iminometano-sulfínico, denominado también  
dióxido de tiourea que, para abreviar se denominará  
en esta memoria como TDO. De una forma más particular,  
5. estr invento se refiere a un procedimiento continuo

- 2 -  
345502



para sintetizar TDO.

En esta memoria descriptiva todos los porcentajes se dan sobre una base en peso.

- El TDO es útil como agente reductor; reduce los colorantes de cuba, cetonas o alcoholes e hidrocarburos y ácidos insaturados conjugados a los ácidos saturados correspondientes. Es un excelente antioxidante en la estabilización de percloroetileno. Resulta útil en la síntesis orgánica de la preparación de productos farmacéuticos y otros compuestos químicos.
- 5.
- 10.

- La reacción de peróxido de hidrógeno con tiourea o mezclas de equilibrio de tiocianato amónico y tiourea para producir TDO se describe, por ejemplo, en las Patente Estadounidenses 2.150.921 concedida el 21 de marzo de 1939; 2.347.446 concedida el 25 de abril de 1944; y 2.783.272 concedida el 26 de febrero de 1957. La reacción es una reacción exotérmica con liberación de grandes cantidades de calor, aproximadamente 103 Kcal por mol; sigue instantáneamente con la formación de subproductos que reducen el rendimiento y contaminan el producto. Esto puede explicar el por qué con los procedimientos conocidos anteriores a este invento se empleaban técnicas de elaboración en tandas añadiendo lentamente los reactivos a la mezcla de reacción, en un esfuerzo de reducir al mínimo la formación de subproductos indeseados. Por ejemplo, en el procedimiento descrito en la Patente Estadounidense 2.783.272, se añaden 30 partes de una solución de peróxido de hidrógeno al
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

345502



- 50% a una velocidad de 1,2 partes por minuto a una solución agitada de 20 partes de tiourea en 300 partes de agua mantenida a 2°C-5°C, para producir una lechada de cristales de TDO y a esta lechada se añadían 120 partes de tiourea sólida y 222 partes de solución de peróxido de hidrógeno al 50% por separado. El peróxido de hidrógeno se añadía a una velocidad de aproximadamente 1,2 partes por minuto. La tiourea se añadía en pequeñas cantidades durante el mismo periodo de tiempo necesario para añadir el peróxido de hidrógeno a una velocidad que mantuviera la lechada a un pH de 3 a 5 y mantuviera una concentración de tiourea sin reaccionar en la fase líquida de la lechada del orden de 0,5% al 1,0% prácticamente durante todo el periodo de la reacción. De esta forma, el tiempo de permanencia de los reactivos y la mezcla de reacción dentro del reactor, con este procedimiento, era de unas 6,5 horas; el tiempo necesario para la formación de la lechada inicial de TDO era de 25 minutos; el tiempo necesario para añadir por separado las 222 partes de solución de peróxido de hidrógeno y las 120 partes de tiourea a esta lechada era de 185 minutos cada uno, sumando un total de 395 minutos.

Los tiempos relativamente largos de permanencia de los reactivos y mezclas de la reacción en contacto entre sí que implican los procedimientos de elaboración en tandas, dan por resultado la formación de subproductos indeseados que contaminan el TDO y reducen su rendimiento, a pesar de añadir lentamente los reactivos a la mezcla de la reacción. Esos largos



345502

periodos de permanencia permiten, por ejemplo, que el peróxido de hidrógeno reaccione con el TDO en la mezcla de la reacción y se produzcan compuestos de oxidación indeseados. Además, para la producción de TDO a

5. escala comercial tales procedimientos de elaboración en tandas exigen el empleo de equipo costoso y grande para alojar grandes volúmenes de solución y ocupa un área de suelo considerable.

10. Uno de los objetos principales de este invento es proporcionar un procedimiento continuo para la producción de TDO, que da por resultado grandes rendimientos de un producto de gran pureza y puede llevarse a cabo en una instalación relativamente simple y compacta.

15. Otros objetos y ventajas del invento se harán evidentes en el transcurso de la descripción detallada siguiente del mismo.

20. Según este invento, se alimenta un reactor, en forma continua, un flujo conteniendo tiourea, bien tiourea acuosa o una mezcla en equilibrio de tiourea y tiocianato de amonio, teniendo el flujo una concentración de un 0,7% a un 10% aproximadamente, de tiourea, y un flujo de peróxido de hidrógeno acuoso en solución con un contenido de peróxido de hidrógeno en una cantidad que produzca, al mezclarse con el flujo acuoso
25. que contiene la tiourea, una mezcla que contenga de un 1,5% a un 12%, aproximadamente, de peróxido de hidrógeno, preferentemente de un 6%, aproximadamente, de peróxido de hidrógeno, en cuyo reactor se mezclan íntimamente los reactivos y se hacen reaccionar a una tem
- 30.



345502

27 SEP 1967

- peratura de unos 5° a unos 80°C, preferiblemente de unos 5° a unos 15°C, y a un pH de 3 a 7 aproximadamente. A estas temperaturas y condiciones de pH, la reacción continua fácil y rápidamente sin una formación excesiva de subproductos. La mezcla de la reacción se saca de una forma continua y se enfría inmediatamente a una temperatura de unos 0°C. Se regulan las velocidades de alimentación del flujo de reactivos en el reactor y las de salida de mezcla de reacción para obtener un tiempo de residencia en el reactor, de 0,1 segundos a unos 10 minutos aproximadamente, preferentemente no más de unos 7 minutos. El tiempo preferible de permanencia es de un minuto aproximadamente.
5. La refrigeración del producto de la reacción inmediatamente después de salir del reactor enfría rápidamente la mezcla de reacción, que se halla a temperatura más elevada que el reactor, y con ello se tiende a reducir al mínimo la formación de subproductos. La mezcla de la reacción puede enfriarse a 0°C aproximadamente para reducir la solubilidad del producto a un mínimo antes de recuperar los cristales de TDO de la lechada de reacción. Tal enfriamiento puede efectuarse cuando la mezcla de la reacción se enfría bruscamente o bien la mezcla de la reacción puede enfriarse primero mediante agua refrigerante a una temperatura de unos 20°C y después con agua helada a una temperatura de aproximadamente 0°C.
10. La temperatura deseada de unos 5°C a unos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 6 -  
345502



80°C puede mantenerse en el reactor regulando el régimen de velocidad de los dos flujos de reactivos y, si fuera necesario, refrigerando el reactor.

- El peróxido de hidrógeno y la tiourea se hacen reaccionar en proporciones aproximadamente estequiométricas, v.g., dos moles de peróxido de hidrógeno por mol de tiourea. Es conveniente emplear una pequeña cantidad en exceso un 5% aproximadamente, de tiourea sobre la cantidad estequiométrica. Se puede usar como reactivo de tiourea, tiourea comercial o la mezcla de reacción producido al calentar tiocianato de amonio para producir una mezcla en equilibrio que contenga un 75% de tiocianato de amonio y un 25% de tiourea. En cualquiera de los casos, tanto si se usa tiourea como tal como si se emplea la mezcla en equilibrio de tiocianato de amonio y tiourea, el reactivo de tiourea se disuelve en agua para producir la solución acuosa que contenga de un 0,7% a un 10%, aproximadamente, de tiourea, cuya solución se alimenta de una forma continua al reactor.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Se puede emplear peróxido de hidrógeno comercial, en cualquier concentración en que se halle disponible. Preferentemente se emplea una concentración del 50% de peróxido de hidrógeno en agua como flujo de alimentación. La velocidad de alimentación del flujo de peróxido de hidrógeno se regula de forma que produzca una mezcla de reacción en el reactor que contenga de un 1,5% a un 12%, aproximadamente, de peróxido de hidrógeno, preferiblemente de un 6% aproximadamente de peróxido de hidrógeno.
- 25.
  - 30.





345502 21 SEP 1967

mezcla de reacción durante su paso a través del reactor.

5. Es conveniente que el reactor, así como el resto del equipo o instalación, sean de aluminio porque el aluminio posee una buena conductividad térmica y es compatible con los reactivos y con la mezcla de reacción, porque el aluminio no reacciona con los mismos y no los hace descomponerse. En lugar de aluminio, se puede emplear acero inoxidable u otro material conveniente que sea compatible con el sistema de reacción.
- 10.

15. El dibujo adjunto es una representación esquemática del proceso de elaboración que representa una forma de reactor y equipo con él asociado para llevar a la práctica el procedimiento de este invento.

20. En el dibujo, el reactor 10 tiene la forma de una cruz de material conveniente, que puede ser aluminio. La pata 11 del reactor se provee de una conducción de alimentación de solución de tiourea 12 en comunicación con una bomba dosificadora (no representada) para regular el flujo de la solución de tiourea suministrado por esta conducción al reactor 10. La pata 14 del reactor 10 lleva conectada una
25. conducción de alimentación de peróxido de hidrógeno 15 en comunicación con una bomba dosificadora (no representada) para regular la alimentación de peróxido de hidrógeno al reactor 10. Se coloca un termopar 17 en la pata 18 para medir la temperatura existente en el reactor 10. La cuarta pata 19, que es
- 30.

345502

27 SEP 1966



el conducto de descarga de la mezcla de reacción, se pone en comunicación con un serpentín 21, cuyo cuerpo principal se sumerge en el líquido refrigerante contenido en el recipiente 22 representado en sección en el dibujo. Este recipiente puede suministrarse con agua refrigerante u otro medio refrigerante apropiado; se indica en el dibujo el empleo de agua con fines ilustrativos solamente. Se suministra agua fría por la conducción 23 para mantener un nivel constante de agua refrigerante en el depósito 22, cuya nivel se regula mediante un tubo de rebose 24 que conduce al alcantarillado u otro punto apropiado de desagüe.

El serpentín refrigerador 21 se pone en comunicación con un cambiador de calor 25 en el que se efectúa un enfriamiento adicional de la mezcla de la reacción empleando un medio refrigerante apropiado que puede ser, por ejemplo, agua de hielo. El cambiador de calor 25 efectúa la refrigeración de la mezcla de la reacción a una temperatura de aproximadamente 0°C. La lechada refrigerada se descarga del cambiador de calor 25 a través de una conducción de salida 26 a un filtro 27. En este filtro, se separan los cristales del producto de TDO 28 del filtrado que se descarga por la conducción 29. Cuando se emplea una mezcla en equilibrio de tiourea y tiocianato de amonio, éste permanece en solución en el filtrado; se puede recuperar evaporando la solución y calentándolo para producir una mezcla en equilibrio para elaboración adicional.

Los ejemplos siguientes se exponen con el

345502

27 SEP 1967

fín de ilustrar la forma preferente de realización del procedimiento de este invento, sin limitar por ello el alcance del invento a estos ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO I

5. Este ejemplo se llevó a cabo en el aparato del tipo ilustrado en el dibujo empleando un reactor de cruz de tubo de aluminio, como el ilustrado, cuyas patas tenían cada una un diámetro interior de 8,9
10. mm. Se bombearon 338 ml. de peróxido de hidrógeno con una concentración del 50% y 2420 ml. de una solución acuosa de tiourea que contenía un 10% de tiourea, de una forma continua en las patas respectivas 14 y 11 de la cruz a una velocidad de 40 ml/min. de tiourea y 5,7 ml/min de peróxido de hidrógeno por espacio de
15. una hora. Se sacó del reactor por la pata 19 la mezcla de reacción a una velocidad de 45,7 ml. por minuto y se hizo pasar a través del baño de agua corriente del depósito 22 mantenido a una temperatura de 20°C. El tiempo de permanencia en la cruz de reacción fué de
20. unos 30 segundos. La temperatura de la mezcla de reacción fué de unos 30 segundos. La temperatura de la mezcla de reacción en la cruz fué de 8°C a 10°C. Del serpentín refrigerador 21 la mezcla de reacción se hizo pasar al cambiador de calor 25 en el que se refrigeró con agua de hielo a una temperatura de aproximadamente 0°C. Los cristales de TDO se recuperaron filtrando la lechada resultante.
- 25.

30. El peso del producto obtenido (318 gramos) basado en el peso del peróxido de hidrógeno cargado, era aproximadamente el teórico. El producto tenía una



345502 27 SEP 1967

una buena pureza.

EJEMPLOS II, III y IV

En estos tres ejemplos el tiempo de permanencia mantenido en cada caso fuè de unos siete minutos. Estos ejemplos comprendían cada uno la alimentación continua de soluciones acuosas de reactivos a las velocidades indicadas en la tabla siguiente. Los ejemplos II y III fueron de una hora de duración. El ejemplo IV fuè de 1-1/2 horas de duración. En todos los ejemplos se introdujeron cantidades prácticamente estequiométricas de tiourea y peróxido de hidrógeno en el reactor que era una caja cilíndrica equipada con un agitador en el que se introdujeron los chorros de reactivos a las velocidades indicadas y se sacó del reactor la mezcla de reacción de una forma continua. El peróxido de hidrógeno empleado tenía una concentración del 50%; las cantidades añadidas dieron una mezcla de reacción que contenía un 6% aproximadamente de peróxido de hidrógeno.

T A B L A

Ejem. No.	Velocidad de flujo de tiourea ml/min	Vol de tiourea añadida ml.	Moles de tiourea añadida	Velocidad de flujo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml/min	Vol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadido ml.	Moles de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida	pH de la mezcla de reacción	Rendimiento de TDO
II	40	2420	4,1	5,7	338	5,9	5,0	93
III	40	2420	4,1	5,7	338	5,0	5,0	90
IV	40	3610	6,15	5,7	436	5,5	5,5	90

Se verá que el presente invento proporciona un procedimiento continuo para la producción de TDO en



345502

una instalación simple y de poco volumen. Con ello se elimina la necesidad del empleo de grandes instalaciones para operaciones de elaboración en tandas a escala industrial.

5. En el procedimiento continuo de este invento se reducen a un mínimo las reacciones secundarias indeseables y el producto de TDO obtenido es químicamente puro y muestra una excelente estabilidad en almacenamiento.

10. Puesto que se pueden realizar ciertos cambios en la forma de llevar a la práctica el proceso de elaboración continua descrito, en el que consiste el invento sin desviarse de su alcance, se pretende que todo lo contenido en la descripción anterior o ilustrado en el dibujo adjunto sea interpretado en un sentido ilustrativo pero no limitativo.

15. N O T A  
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA SINTETIZAR ACIDO AMINO-IMINOMETANO-SULFINICO", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento continuo para sintetizar ácido amino-iminometano-sulfínico, caracterizado porque  
30. en una primera etapa, se alimenta en forma continua,

345502<sup>3</sup> -



345.502

- en una zona de reacción, una solución acuosa de tiourea que contenga de un 0,7% a un 10% en peso de tiourea simultaneamente con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, procurandose una mezcla íntima de dichos reactivos, de manera que la mezcla de reacción contenga de un 1,5% a un 12% en peso de peróxido de hidrógeno; en una segunda etapa la citada mezcla de reacción se extrae, en forma continua de dicha zona de reacción, manteniendose la zona de reacción a una temperatura comprendida entre 5°C y 80°C en una tercera etapa, se regula la la velocidad de flujo de la solución acuosa de tiourea y del peróxido de hidrógeno y la velocidad de salida de la mezcla de reacción de dicha zona de reacción para que el tiempo de permanencia de los reactivos y del producto de la reacción en dicha zona de reacción sea del orden de 0,1 segundo a 10 minutos y el pH de la mezcla de reacción sea de 3 a 7, en una cuarta etapa se enfria la mezcla de reacción inmediatamente después de salir de la zona de reacción formandose así una lechada de cristales de ácido amino-iminometano-sulfínico, y en una quinta etapa los citados cristales de ácido amino-iminometano-sulfínico se separan continuamente de dicha lechada.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como solución acuosa que contiene tiourea se emplea una solución de una mezcla en equilibrio de tiourea y tiocianato de amonio.

30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la zona de reacción se mantiene entre 5°C y 15°C.



345502

27 SEP 1937

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la zona de reacción se mantiene entre  $5^{\circ}$  y  $15^{\circ}\text{C}$  y la mezcla de la reacción se enfría a una temperatura de aproximadamente  $0^{\circ}\text{C}$  inmediatamente después de sacarla de la zona de reacción.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación solución de tiourea contiene un 10% aproximadamente en peso de tiourea y la alimentación peróxido de hidrógeno alimentado al reactor contiene un 50% aproximadamente en peso de peróxido de hidrógeno.

6.- Procedimiento continuo para sintetizar ácido amino-iminometano-sulfínico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

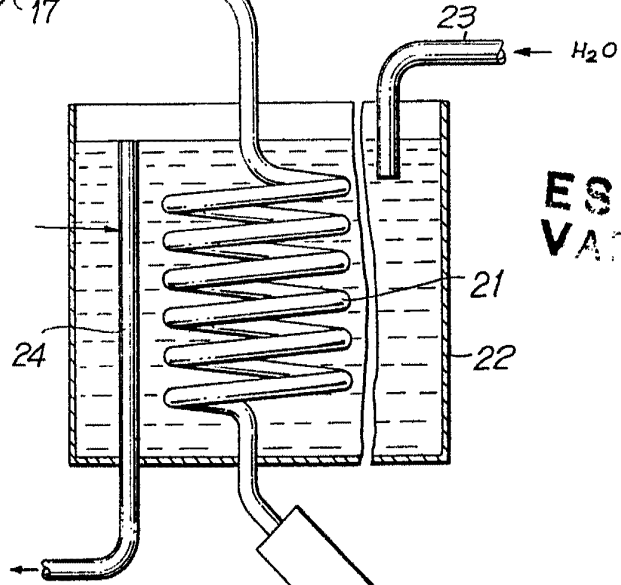
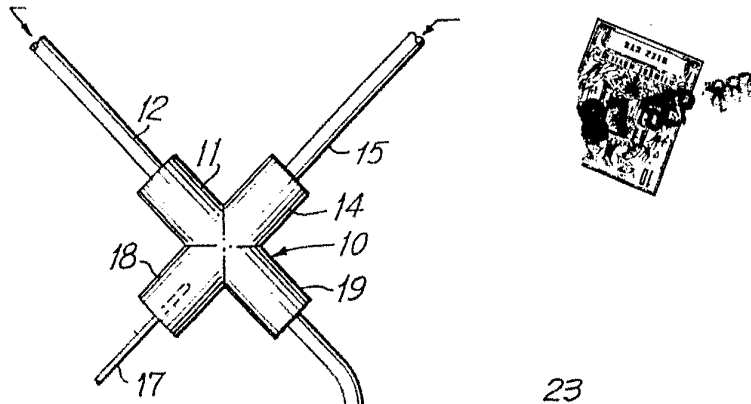
27 SEP 1937

Madrid,

FMC CORPORATION.

per GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
p. Firmados F. Hernández Ruiz

345502



ESCALA VARIABLE

