

350898

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 586-Sp.



24

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de bicarbonato -
de aminoguanidina".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad -
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alema-
nia.

La presente invención se refiere
a un procedimiento para la preparación de bicarbona-
to de aminoguanidina por reacción de cianamida cálcica con sulfato de hidrazina o bien con hidrazina y
5. ácido sulfúrico.

24 FEB.



Los procedimientos para la preparación de bicarbonato de aminoguanidina, pueden dividirse en tres grupos, a saber:

5. 1) reducción de nitroguanidina, o bien de nitrosoguanidina,
- 2) hidrazinólisis de nitrosoguanidina, o bien de S-alquilisotioúrea,
- 3) hidrazinación de cianamida.

10. Para la producción de aminoguanidina a gran escala industrial, el tercer método es el más interesante desde el punto de vista industrial. Para este modo operativo, fueron descritos como componentes de reacción:

15. a) solución de cianamida,
- b) cianamida sódica y
- c) cianamida cálcica.

20. a) El bicarbonato de aminoguanidina puede prepararse por reacción de una solución acuosa de cianamida que esté lo más exenta posible de cal, a temperaturas de hasta aproximadamente 50°C, con hidrazina o sus sales bajo introducción de ácido carbónico o adición de carbonatos por precipitación. Con la utilización de las lejías madres para nuevas preparaciones de reacción, puede aumentarse el rendimiento hasta un 80% (Patente alemana No. 689.191).

Aumentándose la concentración de los componentes de reacción, es posible un aumento ulterior del rendimiento (Patente alemana No. 730.331).

30. La solución acuosa de cianamida se obtiene por lixiviación de cianamida cálcica con agua



24

- en frío y por neutralización de la solución acuosa - con un ácido que forma sales de calcio difícilmente solubles. La preparación requiere un control y un a juste muy cuidadoso de las temperaturas de reacción, a fin de que no se verifique una reacción errónea.-
5. con formación de dicianámidas. Por la misma razón, la solución de cianamida debe mantenerse débilmente ácida.
- Los tiempos de reacción relativamente
10. te prolongados, necesarios para la reacción de esta solución de cianamida con hidrazina, constituyen una desventaja particularmente grande.
- b) Se obtienen muy buenos rendimientos con la reacción de cianamida sódica con hidrazina - Am.
15. 467 (1928) 274. En vista de que, sin embargo, la cianamida sódica no está disponible en grandes cantidades y es demasiado costosa en comparación con la - cianamida cálcica, una producción industrial no es económicamente realizable según este procedimiento.
20. c) Como método más sencillo y más ventajoso ofrécese la reacción de cianamida cálcica que industrialmente puede obtenerse fácilmente, con hidrazina. Sin embargo, los métodos hasta ahora conocidos no condujeron a ningún procedimiento industrialmente satisfactorio, por cuanto se lograron rendimientos tan solo moderados. Así, según Chem. B44 -
25. (1911)2713, se obtuvo por trituración de cianamida cálcica y de sulfato de hidrazina en agua, después de la separación del yeso formado y reacción con áci
30. do nítrico, el nitrato de aminoguanidina con un ren-



dimiento de tan solo un 58% calculado sobre la hidrazina aplicada y con un rendimiento de tan solo un 47% calculado sobre la cantidad de cianamida cálcica aplicada. Según la Patente alemana No. 689.191, el

5. procedimiento con cianamida cálcica, debido a las impurezas reductoras en ella contenidas, implica considerables pérdidas de rendimiento en hidrazina; además, por el contenido en cal se afecta la posterior cristalización y se ensucia el producto final.
10. Si se lleva a cabo la reacción de cianamida cálcica con hidrazina, al objeto de evitar productos secundarios, tales como didiandiamida o melamina, en un medio ácido a un valor pH de entre 5 y 6, en el ensayo de laboratorio, se obtienen rendimientos de entre un 45 % y un 65%, en cuyo caso la mala separabilidad por lavado del fango de sulfato de calcio formado reduce todavía ulteriormente el rendimiento de los trabajos a gran escala.
Ahora bien, constituye el objeto
20. de esta invención un procedimiento para la preparación de bicarbonato de aminoguanidina, el cual en forma sencilla permite la preparación directa a partir de hidrazina y cianamida cálcica en reacción rápida, así como con elevado rendimiento y gran pureza.
25. Ahora se encontró un procedimiento para la preparación de bicarbonato de aminoguanidina por reacción de cianamida cálcica con sulfato de monohidrazina o sulfato de dihidrazina o hidrato de hidrazina y ácido sulfúrico en solución acuosa y precipitación mediante un carbonato fácilmente soluble o
- 30.



- por introducción de ácido carbónico en el filtrado, cuyo procedimiento se caracteriza porque la reacción de cianamida cálcica finamente molida y de hidrazina se lleva a cabo por introducción de los componentes
5. de reacción en una cantidad de agua prevista o por introducción de cianamida cálcica en una solución de hidrazina prevista bajo mantenimiento de un medio neutro o alcalino con muy buena agitación y manteniéndose se permanentemente una concentración de cianamida lo
10. más baja posible.
- De acuerdo con el presente procedimiento, la cianamida cálcica finamente molida se ha ce reaccionar con sulfato de hidrazina o hidrazina y ácido sulfúrico en un medio neutro o acuoso alcalino
15. bajo fuerte agitación. En esto, ya sea se provee el componente de hidrazina en solución acuosa y se introduce la cianamida cálcica o bien se aplica la cianamida cálcica con el componente de hidrazina simultánea en una cantidad de agua prevista, de tal modo que,
20. durante la adición de la hidrazina, ésta esté presente en la solución de reacción, a ser posible, en un leve exceso con relación a la cianamida cálcica. La hidrazina puede ser aplicada como solución de hidrato o como solución de sulfato de dihidrazina o como
25. sulfato de mono o dihidrazina sólido. El ajuste del valor pH procede mediante adición de ácido sulfúrico. La relación de la cantidad de cianamida cálcica a la cantidad de agua se regula convenientemente en forma tal que 30 a 120 g, preferiblemente 70 a 80 g de ni-
30. trógeno de cianamida están presentes por litro de -

24 FEB



agua.

- En esta forma de trabajo, la concentración de cianamida durante la introducción de cianamida cálcica es baja, con el resultado de que son ampliamente evitadas las reacciones de cianamida a diciandiamida que de otra manera ocurren en el medio alcalino. Además, la reacción deseada bajo formación de aminoguanidina procede mucho más rápidamente en medio alcalino. Aun valor pH de 7 y más, preferiblemente al pH de 7 a 9,5, esta reacción procede con una rapidez considerablemente mayor -aproximadamente 5 a 6 veces mayor - que en la reacción de hidrazina con solución de cianamida. Las reacciones de cianamida cálcica y de hidrazina mostraron que a 15-20°C con un valor pH creciente aumenta la velocidad de reacción bajo formación de aminoguanidina. Por otra parte, la reacción se activa por un aumento de la temperatura de reacción, pero entonces, para evitar reacciones erróneas no deseadas, ha de observarse una relación con el valor pH. Así, por ejemplo, es recomendable cuidar el detalle de que la temperatura de reacción a un valor pH de 7 no sobrepase los 90°C y a un valor pH de 9,5 no sea mayor de 40°C, vale decir, cuanto mayor sea el valor pH, tanto más baja ha de elegirse la temperatura de reacción.

Bajo las condiciones indicadas, se obtiene un fango de sulfato de calcio fácilmente filtrable y lavable y se consiguen rendimientos de aminoguanidina de más de un 84 % calculado sobre cianamida cálcica e hidrazina. Si, por otra parte, se

24 FEB.



5. lleva a cabo esta reacción en el medio ácido, el rendimiento ya de por sí malo, a causa de un precipitado de sulfato de calcio considerablemente peor filtrable y lavable, conduce con una cantidad de reacción en aumento a una reducción todavía ulterior del rendimiento.

10. En vista de que, sin embargo, el componente de hidrazina abarca la mayor parte de los costos de materia primas, es más económico un aumento ulterior del rendimiento calculado sobre hidrazina aplicada, aún cuando ha de aguantarse una disminución del rendimiento calculado sobre la cantidad aplicada de cianamida cálcica. Esto puede conseguirse con la aplicación de un exceso de cianamida cálcica de -

15. hasta un 20 %. con cuya medida se logra un rendimiento de aminoguanidina-hidrazina de más de un 90% y un rendimiento de aminoguanidina-cianamida cálcica de -

20. más de un 80%. Sin embargo, en la aplicación de un exceso de cianamida cálcica, ha de cuidarse el detalle de que en la adición la temperatura no suba a -

25. más de 50°C, en vista de que de otra manera de la cianamida en exceso se forman productos secundarios que tienen como consecuencia una mala filtrabilidad de los productos de reacción. Un aumento ulterior de la cantidad de cianamida cálcica no aporta ningún mejoramiento ulterior notable de los rendimientos.

30. Después de la filtración y del lavado del fango de sulfato de calcio, se ajusta el filtrado conjuntamente con el agua de lavar a un valor pH de 4 a 6 y preferiblemente a una temperatura



entre 25° y 50°C con la cantidad correspondiente de un bicarbonato soluble se precipita de la solución el bicarbonato de aminoguanidina. Particularmente el bicarbonato de amonio, a causa de su buena solubilidad y de la solubilidad también muy buena del sulfato de amonio que del mismo se forma en la precipitación, para la preparación de un carbonato de aminoguanidina e hidrógeno muy pura, es más apropiado que los bicarbonatos, aunque también éstos dan ya un producto muy puro. En lugar de la precipitación con estas sales, la precipitación puede provocarse también por introducción de dióxido de carbono en la solución ajustada a un valor pH de 7 a 8.

La observación del modo operativo según la invención es muy importante no solamente para un rendimiento elevado y la buena filtrabilidad del fango de sulfato de calcio, sino también para una buena filtrabilidad del bicarbonato de aminoguanidina precipitado.

En la cianamida cálcica industrial, ya desde su producción, así como debido a la trituración en molinos de hierro, hay un mayor o menor contenido en hierro. En la reacción de esta cianamida cálcica con hidrazina, una gran parte del hierro en forma bivalente queda en solución y en la filtración se precipita bajo la influencia del aire a mayor o menor grado como hidróxido férrico. Debido a ello, el bicarbonato de aminoguanidina producido de la misma adquiere un color a mayor o menor grado amarillo. Este cambio de color, sin embargo, no es deseado pa-

- 9 - 24 FEB.



ra muchas elaboraciones ulteriores, por ejemplo, en triazoles, colorantes azóicos, agentes sensibilizadores, en vista de que para estos fines se requiere un producto puramente blanco.

5. De acuerdo con un desarrollo ulterior del procedimiento según la invención, en el caso de un pequeño contenido en hierro, puede impedirse la precipitación de hidróxido férrico, si el filtrado, antes de la precipitación con ácido sulfúrico, se ajusta a un valor pH de 3 a 4 y se precipita la aminoguanidina con bicarbonato de álcali, a continuación de la clarificación total del filtrado, quedando el hierro en solución como bicarbonato de hierro.

10.

15.

Dado que, sin embargo, el contenido en hierro en la cianamida cálcica puede variar mucho y en vista de que el modo operativo que acaba de señalarse, es seguro solamente en el caso de un pequeño contenido en hierro, es un objeto ulterior de esta invención proveer un método universal que, independientemente del contenido en hierro, es decir, también en el caso de un elevado contenido en hierro en la cianamida cálcica, siempre dá un bicarbonato de aminoguanidina puro, blanco y exento de hierro.

20.

25.

Con sorpresa se ha encontrado que, una vez terminada la reacción de la cianamida cálcica con hidrazina y ácido sulfúrico en medio alcalino bajo mantenimiento de determinados valores pH y temperaturas, por introducción de aire, se puede preci-

30.



5. pitar el hierro como hidróxido férrico, sin que ocurra una destrucción o descoloración de la aminoguanidina. De acuerdo con la literatura, vale la regla de que la aminoguanidina en medio alcalino no es estable y que es oxidable con el acceso de aire. Sin embargo, investigaciones propias dieron a conocer que a 60°C y a un valor pH de 7,5 y a una temperatura de 45-50°C hasta a un valor pH de 8,5, la aminoguanidina no es atacada por la introducción de aire y que, bajo estas

10. circunstancias, el hierro se precipita totalmente como hidróxido férrico.

Así, después de la separación del precipitado de sulfato cálcico formado en la reacción de cianamida cálcica con hidrazina y ácido sulfúrico,

15. se puede ajustar el filtrado conjuntamente con el agua de lavar a un valor pH de 8,0 a 8,5, a una temperatura de 45-50°C y por introducción de aire se puede precipitar todo el hierro como hidróxido férrico y se lo puede eliminar por filtración y entonces se puede

20. precipitar el carbonato de aminoguanidina en forma pura.

Dado que en este modo operativo el hidróxido férrico se presenta en forma finísima, casi coloidal y, por ello, puede ser separado difícilmente

25. por filtración, la introducción de aire, bajo las condiciones indicadas, directamente en la mezcla de reacción antes de la filtración del sulfato de calcio - es todavía más ventajosa. Una vez terminada la reacción de las sustancias de partida para formar la aminoguanidina, la mezcla de reacción tiene una temperatura

30.



1068

- tura de 70-90°C y un valor pH de aproximadamente - 7,0. En el subsiguiente enfriamiento, la alimentación del ácido sulfúrico que regula el valor pH, es interrumpida a 60°C, y continuándose con el enfriamiento, se introduce aire. Al cabo de poco tiempo, el hierro se ha precipitado cuantitativamente como hidróxido férrico en forma bien filtrable. Las subsiguientes operaciones de filtrar y de lavar el precipitado de sulfato de calcio que contiene el hidróxido férrico, pueden ser efectuadas muy fácilmente, en vista de que en la filtración ya no se precipita ningún hidróxido férrico ulterior que pueda estrechar la superficie de filtro. Del filtrado se precipita el bicarbonato de aminoguanidina, como ya se ha descrito.
- 5.
- 10.
- 15.

El bicarbonato de aminoguanidina así es obtenido no solamente en forma pura, blanca y exenta de hierro, sino también con un rendimiento todavía mejorado de aproximadamente un 95%.

20. Esta purificación de una solución de aminoguanidina de impurezas de hierro es, bajo las condiciones indicadas, generalmente aplicable, vale decir, también en la producción de aminoguanidina según otros procedimientos.

25. Ejemplo 1

- A una cantidad de agua prevista de 18 litros se agregaron 5 kg de sulfato de monohidrazina y 5 kg de cianamida cálcica finamente molida con un 21,5 % de N, simultánea y uniformemente bajo fuerte agitación y bajo mantenimiento de un valor pH de
- 30.



24 FEB

- 9,5. La regulación del valor pH procedió por adición correspondiente de ácido sulfúrico al 50%. Se mantuvo la temperatura de reacción a aproximadamente 40°C. Después de la agitación durante media hora al valor pH de 9, se ajustó el valor pH a 7 y se calentó la mezcla durante aproximadamente una hora a 80°C bajo mantenimiento del valor pH de 7. Después del enfriamiento de la mezcla de reacción hasta 60°C, se la filtró y se lavo siete veces con agua caliente
5. el residuo de filtración consistente esencialmente en sulfato de calcio. Se recogieron el filtrado y el agua de lavar en un recipiente de precipitación y se ajustó el valor pH a 6,5 con ácido sulfúrico al 50%. Ahora, a una temperatura de 30°C, se agregaron lenta y uniformemente 3,30 kg de bicarbonato de sodio, precipitándose el bicarbonato de aminoguanidina. Después del enfriamiento del líquido de precipitación hasta 20°C, se separó el precipitado en una centrífuga. Se obtuvieron 5,4 kg de bicarbonato de aminoguanidina en estado húmedo con un contenido de un 81,03%. Esto corresponde a 4,40 kg de mercancía al 100% y a un rendimiento de un 84,2%. El producto era, debido al contenido en hierro férrico, de un color ligeramente pardo.
10. 15. 20.

25.

Ejemplo 2

- En una cantidad de agua prevista de 15 litros, bajo fuerte agitación y bajo mantenimiento de un valor pH de 8, se introdujeron simultánea y uniformemente 5 kg de cianamida de calcio finamente molida con un 21,5% de N y 4,9 litros de -
- 30.



- una solución al 40% de sulfato de dihidrazina (= 3,12 kg de sulfato de dihidrazina). Se efectuó la regulación del valor pH también con ácido sulfúrico al 50%. La temperatura de reacción era de 45°C. Una vez terminada la introducción, bajo mantenimiento del valor pH, se agitó la mezcla de reacción todavía durante -
5. media hora, entonces se la ajustó a un pH = 7 y subsiguientemente se la calentó a 70°C bajo mantenimiento del valor pH. A continuación, se enfrió la mezcla de
10. reacción hasta 60°C y se la filtró y lavó, como se ha descrito, en el Ejemplo 1. Se ajustó el filtrado y el agua de lavar conjuntamente con ácido sulfúrico al pH = 4 y se agitó la solución originalmente turbia - hasta su clarificación total. Ahora se precipitó el
15. bicarbonato de aminoguanidina con 3,3 kg de bicarbonato de sodio y se lo separó mediante una centrífuga. Se obtuvieron 5,45 kg de un producto blanco húmedo - con un 81,4% de bicarbonato de aminoguanidina, correspondiente a 4,40 kg de un producto al 100% y a un
20. rendimiento de un 84,7%.

Ejemplo 3

- Se hizo la preparación de reacción en forma análoga al Ejemplo 2, con excepción de que ahora se aplicaron 5,60 kg de cianamida cálcica (con
25. 21,5 % de N) - ésto corresponde a un exceso de un 12% - y se abreviaron sustancialmente los tiempos - de adición para la cianamida cálcica y para la solución de sulfato de dihidrazina. Después de la reacción, de la filtración y del lavado, por la solución
30. turbia del total de filtrado que tenía un valor pH -



24 FEB

de 7,9, se hizo pasar aire durante 15 minutos, formándose un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de un color pardo rojizo que se separó por filtración. Por precipitación 3,30 kg de NaHCO_3 , el filtrado claro dió un producto final puramente blanco que se aisló mediante una centrífuga. Se obtuvieron 5,5 kg de bicarbonato de aminoguanidina húmedo al 85,9%. Esto corresponde a 4,7 kg de un producto al 100% y a un rendimiento de un 90,5%, calculado sobre la hidrazina aplicada.

10.

Ejemplo 4

En una preparación prevista de 15 litros de agua y 4,87 litros de una solución al 50% de sulfato de dihidrazina, bajo fuerte agitación, se introdujeron 5,60 kg de cianamida de calcio con un 23,6 % de N (= un 15% de exceso), regulándose mediante adición de ácido sulfúrico al 50% el valor pH a 8,0. Después de un subsiguiente calentamiento a 80°C a un pH = 7,2, se enfrió la solución de reacción. Alcanzada una temperatura de 60°C, se interrumpió la adición de ácido sulfúrico, y bajo enfriamiento ulterior hasta 45°C, se introdujo aire durante un tiempo de aproximadamente 15 minutos. Durante esta operación, el valor pH subió de 7,2 hasta 8,1. Con la siguiente filtración y el subsiguiente lavado se obtuvo un filtrado total claro y exento de hierro que, después de la precipitación con 3,3 kg de NaHCO_3 , dió un producto puramente blanco. Con la centrifugación se obtuvieron 5,7 kg de bicarbonato de aminoguanidina con un 88,2 % de humedad (siendo el resto agua). Esto corresponde a un rendimiento de un 95,2 %, calculado -

30.

24 FEB



sobre la hidrazina.

- La cianamida cálcica aplicada en este caso era particularmente ferrífera (1,2 % de Fe) y dió, aplicándose los modos operativos según los -
5. Ejemplos 1 y 2, un producto de color pardo rojizo, - respectivamente de color parduzco.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo
10. en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de - modificaciones de detalle en cuanto no alteren su - principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente -
15. presentada en Alemania con fecha 24 de febrero de 1.967 bajo el número F 51 627 IVb/12, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo, lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-
20. tente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BICARBONATO DE AMINOGUANIDINA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de bicarbonato de aminoguanidina, por reacción
25. de cianamida cálcica con sulfato de monohidrazina o dihidrazina, o hidrato de hidrazina y ácido sulfúrico, en solución acuosa, y subsiguientemente precipitación mediante un carbonato fácilmente soluble o mediante introducción de ácido carbónico en el filtra-
30. do, caracterizado porque la reacción de cianamida -



- cálcica, finamente molida, y de hidrazina se lleva a cabo por introducción de los componentes de reacción en una determinada cantidad de agua, respectivamente por introducción de cianamida en una solución de hidrazina determinada, bajo mantenimiento de un medio neutro hasta alcalino y con muy buena agitación, manteniéndose, en forma constante, la concentración de cianamida lo más baja posible.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a un valor pH del orden de 7 a 9,5 aproximadamente.
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas del orden de 15 a 90°C aproximadamente.
15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de agua se regula en forma tal que de 30 a 120 g de nitrógeno de cianamida estén presentes por litro de agua.
20. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el valor pH se regula con la adición de ácido sulfúrico.
25. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución separada del fango de sulfato de calcio, se ajusta con bicarbonato de álcali o amonio, o con ácido carbónico y lejía sódica a un valor pH suficientemente ácido, preferiblemente a 3-4, y se agita hasta la -
- 30.

24 FEB.



redisolución de todo el hidróxido férrico, ulteriormente precipitado.

5. 7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes de la precipitación del bicarbonato de aminoguanidina, por introducción de aire a un pH de 7,5 hasta 8,5 - aproximadamente, todo el hierro se precipita como hidróxido férrico y se separa por filtración.

10. 8^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la solución resultante de la reacción de cianamida cálcica e hidrazina, se introduce aire durante poco tiempo - a temperaturas de 60° a 40°C aproximadamente y a un valor pH de 7,5-8,5 y el hidróxido férrico así precipitado cuantitativamente se separa conjuntamente con el fango de sulfato de calcio.

15. 9^a.- Procedimiento para la preparación de bicarbonato de aminoguanidina; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. ria.



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

Madrid, 24 FEB, 1968

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
E. S. Firmado: F. Hernández Ruiz