

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 077**

51 Int. Cl.:

C07C 255/65 (2006.01)

C07C 245/04 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2014** **E 14174528 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2821393**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de compuestos azo**

30 Prioridad:

02.07.2013 FR 1356424

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

06.06.2016

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

SAGE, JEAN-MARC y
BOSSOUTROT, JEAN-MICHEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 573 077 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

Procedimiento de síntesis de compuestos azo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un compuesto azo, tal como el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN o AZDN), por oxidación de un compuesto hidrazo mediante peróxido de hidrógeno. Este procedimiento comprende una etapa de adición al medio de reacción de un agente reductor particular, tal como la hidrazina.

Antecedentes de la invención

10 El azobisisobutironitrilo (o AIBN) es un compuesto azoico comúnmente utilizado en los procedimientos de polimerización por radicales libres, como cebador o catalizador. También es conocido como agente espumante para la fabricación de espumas de PVC o juntas de silicona.

15 El AIBN se produce de forma clásica convirtiendo la cianhidrina de acetona en hidrazina, seguida de una oxidación con cloro gaseoso (US-2.469.358; WO 2006/067315). Este procedimiento se ha aplicado también a otros compuestos azoicos tales como la azodicarbonamida (GB 976552). Tiene como inconveniente importante, además de la peligrosidad intrínseca del cloro, que genera ácido clorhídrico como subproducto, de forma que los efluentes, producidos por otra parte en gran cantidad, no se pueden reciclar fácilmente. Se entiende que el procedimiento con cloro no se adapta por lo tanto a las restricciones medioambientales actuales.

20 Para superar esta desventaja, se han propuesto procedimientos de síntesis de compuestos azo que no utilizan cloro, sino peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Estos procedimientos necesitan la presencia de un agente activante, generalmente un compuesto de bromo tal como un bromuro, o incluso un derivado de yodo, utilizados en medio ácido, para que la reacción sea suficientemente rápida y completa. Dichos procedimientos también se han descrito principalmente en los documentos US-4.637.868; RO 90707; RO 107406; RO 106881. La reactividad del peróxido de hidrógeno, y por lo tanto el rendimiento de la reacción, generalmente mejoran con el empleo de catalizadores metálicos además de los compuestos de bromo o de yodo (DRUG et al., JACS 2007, 129(45), 13784-13785; JP52-144622; JP52-133924), en particular catalizadores a base de molibdeno o de tungsteno (CS 237123; CS 239407; CS 232350; PALOMO et al., Afinidad, 1985, 42(397), 312-314) que tienen la ventaja de ser menos tóxicos que el telurio, el vanadio o el selenio, por ejemplo.

30 A pesar de sus ventajas incontestables en relación con el procedimiento con cloro, el procedimiento con peróxido de hidrógeno genera sin embargo también efluentes potencialmente nocivos para el medio ambiente, es decir las aguas madres que resultan de la filtración del medio de reacción para separar el AIBN. Estas aguas madres contienen en efecto una cantidad no insignificante del catalizador y los activadores utilizados. Se ha sugerido por lo tanto, no solamente por cuestiones medioambientales, sino también para mejorar la economía del procedimiento, reciclar estas aguas madres en la reacción, eventualmente después de concentración (CS 239407; CS 237123).

35 Desgraciadamente, se ha observado que en presencia de algunos catalizadores, las aguas madres no eran estables con el tiempo y tenían tendencia a precipitar, lo que es perjudicial para su reciclado o su tratamiento con vistas a un vertido al medio ambiente. La Solicitante ha puesto de manifiesto que la adición de ciertos agentes reductores al medio de reacción permitía resolver este problema.

40 Se ha propuesto así un procedimiento de síntesis de compuestos azo de pureza elevada, con un rendimiento superior al 90%, que permite un tratamiento cómodo de los efluentes con vistas a su reciclaje en el procedimiento y/o su vertido al medio ambiente, de forma que la economía del procedimiento y su impacto medioambiental se vean mejorados.

Exposición de la invención

La presente invención tiene por lo tanto como objetivo un procedimiento de síntesis de un compuesto azo, que comprende las siguientes etapas sucesivas que consisten en:

45 a) hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con una disolución acuosa de un compuesto hidrazo que comprende al menos un ácido orgánico o inorgánico, al menos un bromuro de metal alcalino o de hidrógeno y al menos un compuesto soluble en agua elegido entre las sales y ácidos a base de un metal catalítico elegido entre el molibdeno y el tungsteno, de forma que se forme una disolución que contiene un compuesto azo,

50 b) añadir a la disolución obtenida en la etapa (a) al menos un agente reductor elegido entre la hidrazina, el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio y sus mezclas,

c) recuperar toda o parte de la mezcla de reacción así obtenida,

d) separar la mezcla de reacción recuperada en una fracción que contiene el compuesto azo y una fracción de aguas madres, y

e) eventualmente, lavar la fracción que contiene el compuesto azo para aislarlo.

Descripción detallada de modos de realización

El procedimiento según la invención comprende una primera etapa, o etapa (a), de oxidación de un compuesto hidrazo, en disolución acuosa, mediante peróxido de hidrógeno.

5 El compuesto hidrazo se puede elegir entre los compuestos hidrazo simétricos portadores de funciones nitrogenadas, en particular funciones nitrilo o amina, tales como el 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo, el 2,2'-hidrazo-bis-metilburironitrilo, el 1,1'-hidrazo-bis-ciclohexanocarbonitrilo o la 2,2'-hidrazo-dicarbonamida, preferentemente 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo.

10 Además del compuesto hidrazo, la disolución acuosa puede comprender al menos un agente tensioactivo, principalmente un tensioactivo no iónico, en particular un sulfosuccinato de alquilo tal como el sulfosuccinato de di-2-etilhexilo.

El pH de la disolución acuosa es ácido y preferentemente comprendido entre 0 y 2.

15 El peróxido de hidrógeno generalmente se introduce en la disolución acuosa a una temperatura de 0 a 40°C, preferentemente de 0 a 20°C, durante un periodo que va de 2 a 6 horas. Generalmente se utiliza en ligero exceso molar con relación al compuesto hidrazo. La relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el compuesto hidrazo está así ventajosamente comprendida entre 1:1 y 1,1:1, y preferentemente entre 1,01:1 y 1,05:1, valores terminales incluidos.

20 Esta reacción de oxidación se realiza en presencia de al menos un catalizador, de al menos un activador y de al menos un ácido, igualmente presentes en la disolución acuosa. El orden de introducción de los diferentes compuestos en esta disolución no es crítico, y se pueden por lo tanto añadir los tres compuestos anteriormente citados, y luego el compuesto hidrazo y finalmente el tensioactivo eventualmente utilizado.

25 El catalizador comprende un compuesto soluble en agua elegido entre las sales y ácidos a base de un metal catalítico elegido entre el molibdeno y el tungsteno, preferentemente el molibdeno. Ejemplos de tales compuestos solubles en agua son principalmente: las sales de metal alcalino o de amonio con molibdeno, sales de metal alcalino o de amonio con tungsteno, las sales de metal alcalino o de amonio de tungsteno, el ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, el ácido fofotúngstico y sus sales alcalinas o de amonio, los molibdosulfatos y sus mezclas. Se prefieren el ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, principalmente el molibdato de amonio.

30 El activador es un bromuro de metal alcalino o de hidrógeno. Puede ser en particular bromuro de sodio. Puede ser utilizado en una relación molar entre el activador y el compuesto hidrazo que va por ejemplo de 1:2 a 1:10 o incluso de 1:4 a 1:8.

35 Como ácido, se puede elegir un ácido orgánico o inorgánico cualquiera. Sin embargo se prefiere que el ácido inorgánico se elija entre los ácidos clorhídrico, sulfúrico, bromhídrico, fosfórico y sus mezclas, preferentemente el ácido clorhídrico, y que el ácido orgánico se elija entre los ácidos fórmico, acético y sus mezclas. Se puede utilizar en una relación molar entre el ácido y el compuesto hidrazo que va por ejemplo de 1:1 a 1:5.

40 Se obtiene así una disolución acuosa que comprende un compuesto azo y una cierta cantidad de metal catalítico y de peróxido de hidrógeno, principalmente. La segunda etapa o etapa (b) del procedimiento según la invención comprende la adición, a esta disolución, de al menos un agente reductor elegido entre la hidrazina, el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio y sus mezclas. Según una forma de ejecución preferida de la invención, el agente reductor es la hidrazina en el caso en el que el compuesto soluble en agua sea el ácido fosfomolibdico. La hidrazina tiene la ventaja de no formar más que agua y nitrógeno gaseoso en los efluentes, y en el bucle del reciclado del procedimiento, y así no acumular sales en curso del reciclado. El agente reductor generalmente se utiliza en cantidad necesaria y suficiente para neutralizar el exceso de peróxido de hidrógeno medido a la salida de la etapa (a) del procedimiento.

45 Se obtiene así una mezcla de reacción que se recupera a continuación en la totalidad o en parte, por ejemplo de 30 a 60% en peso, principalmente de 45 a 55% en peso, en la tercera etapa, etapa (c) del procedimiento según la invención.

50 La mezcla de reacción eventualmente no recuperada se puede reciclar en la etapa (a), mientras que la mezcla de reacción recuperada se separa, en una etapa (d), en una fracción que contiene el compuesto azo y una fracción de aguas madres. El compuesto azo se puede separar por filtración o centrifugación, preferentemente por centrifugación.

La fracción que contiene el compuesto azo se puede lavar una o varias veces con agua, en una etapa (e), de forma que se recupere un compuesto azo que tenga una pureza superior al 90% y aguas de lavado.

En una etapa ulterior (f) del procedimiento, la fracción de aguas madres puede ser reciclada por su parte en la totalidad o en parte en la etapa (a), entendiéndose que las etapas (a) a (f) se repiten eventualmente al menos una vez, es decir que la fracción de aguas madres se puede reciclar al menos dos veces. En una variante del procedimiento según la invención, la fracción de aguas madres se puede concentrar, principalmente por destilación, antes de ser reciclada. El destilado obtenido puede ser fácilmente tratado, por ejemplo incinerado, para ser vertido al medio ambiente.

Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento según la invención permite un tratamiento cómodo de los efluentes con vistas a su reciclado en el procedimiento y/o a su tratamiento con vistas a su vertido al medio ambiente. Con esta finalidad, puede comprender una etapa complementaria de tratamiento de la totalidad o parte de la fracción de aguas madres producidas en la etapa (d) y/o de las aguas de lavado producidas en la etapa (e) mediante un adsorbente, tal como un carbón activo, con el fin de retener el metal catalítico. El procedimiento según la invención puede además comprender una etapa de recuperación del metal catalítico en forma de una disolución acuosa, por tratamiento del adsorbente mediante una disolución acuosa básica, principalmente de hidróxido de sodio. Industrialmente, es preferible hacer pasar la fracción de aguas madres y/o de las aguas de lavado que se van a tratar por una columna que contiene el adsorbente, en forma por ejemplo granulada, luego recuperar el metal catalítico por paso de una disolución básica por esta columna, según las técnicas bien conocidas de utilización de estos adsorbentes.

La disolución acuosa de metal catalítico puede ser reciclada así en la etapa (a) del procedimiento, eventualmente después de concentración, mientras que las aguas madres resultantes de la filtración del adsorbente y/o las aguas de lavado del adsorbente se pueden verter al medio ambiente. Se ha demostrado en los ejemplos siguientes que esta variante de la invención permite recuperar y reciclar una cantidad eficaz de catalizador, vertiendo hacia el medio ambiente un efluente muy pobre en catalizador.

El procedimiento según la invención permite obtener en un tiempo razonable una granulometría elevada de los compuestos azo producidos, generalmente próxima a 150 μm (tal como se ha medido por difracción láser), que puede resultar ventajosa en ciertas aplicaciones.

La invención se comprenderá mejor a la luz de los ejemplos no limitativos siguientes, que se dan a modo ilustrativo únicamente y no tienen como objetivo limitar el alcance de la invención, definido por las reivindicaciones anexas.

EJEMPLOS

Reactivos

En los ejemplos siguientes:

- DHC designa el hidrazo-bis-isobutironitrilo, compuesto hidrazo obtenido industrialmente por reacción de la cianhidrina de acetona con hidrato de hidrazina, filtración y luego lavado con agua, y conservado en el refrigerador ($T < 10^\circ\text{C}$). Su tasa de humedad es de 12,7% y su pureza es superior al 99% por análisis.

- El ácido fosfomolibdico utilizado es un producto vendido por la sociedad Aldrich que corresponde a la fórmula $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y es utilizado como tal (masa molar 1825,25 g/mol en forma anhidra). El producto utilizado posee un contenido del 50% en molibdeno.

- El molibdato de amonio se obtiene de la compañía Aldrich y corresponde a la fórmula $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de masa molar 1235,86 g/mol.

- El molibdato de sodio deshidratado se obtiene de la compañía Aldrich y corresponde a la fórmula $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de masa molar 241,95 g/mol.

- DOSS designa al sulfosuccinato de di(2-etilhexilo).

- AZDN (o AIBN) designa el azo-bis-isobutironitrilo.

Método de muestreo y dosificación de la tasa de peróxido residual

En los ejemplos siguientes, las tasas de peróxido residual se miden como sigue. Se toman aproximadamente 3-5 mL de la mezcla de reacción en suspensión que se filtra con el fin de eliminar el DHC y el AZDN sólido presentes. Se pesa aproximadamente un gramo de la disolución filtrada que se introduce en un frasco de 250 mL, se vuelven a añadir 50 mL de agua destilada, 15 mL de ácido sulfúrico al 30% en peso y 15 mL de una disolución de KI al 30%. El frasco se cierra y luego se deja en la oscuridad durante 15 minutos. Se valora a continuación con una disolución de tiosulfato de normalidad 0,1 N hasta la desaparición de la coloración amarilla. El contenido en peróxido de hidrógeno se calcula así:

$$\% \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{Volumen en mL de tiosulfato } 0,1N}{(2 * 100 * \text{masa de filtrado en gramos})}$$

Método de dosificación del molibdeno residual

Se efectúa mediante la técnica de ICP (o Plasma Acoplado por Inducción).

Ejemplo 1: Asociación de reductores con el ácido fosfomolibdico

5 Se utiliza un reactor de vidrio de 1 litro equipado con agitación mecánica de tipo ancla (velocidad de agitación 500 vueltas/min). El reactor está provisto con un refrigerante. La introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno se asegura por medio de una bomba peristáltica mediante un tubo flexible en la parte superior del reactor. El reactor es de tipo de doble pared, enfriado por medio de un criostato mediante una circulación de agua fría en la doble pared.

10 El baño criostático se regula a 13°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor 116,8 g de DHC (0,610 moles), 300 mL de agua, 42,5 g de una disolución acuosa de HCl con 5 moles/L de HCl (0,18 moles), 10 g de bromuro de sodio (0,097 moles) y 2,4 g de ácido fosfomolibdico. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Cuando la temperatura del reactor se estabiliza (14°C), se pone la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno en marcha. Se introducen, con un caudal constante, 62,2 g de una disolución de H₂O₂ al 34,5%, es decir 0,630 moles, durante 4 horas. La temperatura del medio se estabiliza a 16-17°C durante el vertido de H₂O₂.

Se efectúa una toma a 1 hora de vertido para verificar el consumo del peróxido de hidrógeno introducido, y da 0,18% de peróxido residual (si no se consumiera el H₂O₂ se alcanzaría 1,4% de H₂O₂ residual en disolución).

20 Al final del vertido de H₂O₂ se deja la mezcla de reacción con agitación todavía durante 30 minutos. Se observa entonces que el medio desarrolla una coloración amarilla naranja característica de la formación de bromo. Paralelamente, la temperatura del medio vuelve a bajar, indicando el final de la reacción. Se realiza entonces una dosificación de equivalente de peróxido e indica 0,18%, correspondiente al bromo libre y a los equivalentes peroxídicos residuales.

25 La mezcla de reacción se filtra entonces sobre un filtro de vidrio sinterizado de porosidad 4, y las aguas madres obtenidas, que representan 402 g, se reparten en porciones de 50 mL en frascos de vidrio para efectuar los ensayos de estabilidad en presencia del agente reductor. Los frascos se agitan, luego se dejan reposar estos frascos a temperatura ambiente (15-20°C) durante varios días, para observar la formación de depósito correspondiente a la descomposición del sistema catalítico. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

Reductor	Hidrato de hidrazina disolución al 10%	Hidrato de hidrazina disolución al 10%	NaHSO ₃
	Ex1-a	Ex1-b	Ex1-c
Adición	1,15 g	1,7 g	0,45 g
Aspecto 1 día	No hay depósito	No hay depósito	No hay depósito
Aspecto 4 días	No hay depósito	No hay depósito	No hay depósito
Aspecto 10 días	No hay depósito	No hay depósito	No hay depósito

30 El AZDN obtenido se lava dos veces con 300 g de agua y se obtienen 102,5 g de AZDN al 9,2%, es decir un rendimiento del 95%.

La disolución del ejemplo 1a conservada durante 10 días se somete a centrifugación (800 vueltas/min) que confirma la ausencia de depósito o de sólidos en suspensión.

35 Este ejemplo demuestra por lo tanto la ausencia de precipitación de las aguas madres tratadas por los agentes reductores según la invención.

Ejemplo 2: Asociación de un agente reductor con el heptamolibdato de amonio

40 Se repite el ejemplo 1 empleando, en lugar del ácido fosfomolibdico, la misma cantidad de molibdato de amonio y, como reductor, NaHSO₃. Se observa que la disolución obtenida según la invención no presenta depósito al cabo de 10 días.

Ejemplo 3 (comparativo): Procedimiento que no utiliza agente reductor

Se realizan las mismas reacciones que se describen en los ejemplos 1 y 2, sin utilizar sin embargo agente reductor. Estos ensayos se denominan respectivamente ejemplos 3a y 3b.

5 Se observa en los dos casos que las aguas madres de filtración son límpidas pero que, al cabo de 4 días ó 10 días, respectivamente, llevan a una depósito cristalino amarillo en el fondo del frasco.

La presencia de este depósito se confirma por centrifugación, y demuestra la ausencia de estabilidad de las aguas madres de filtración. Debido a su insolubilidad en el tolueno y su color, este depósito no puede ser el AZDN y parece más bien corresponder a cristales de molibdeno.

Ejemplo 4: Procedimiento que comprende una etapa de reciclado de las aguas madres

10 Se utiliza el reactor descrito en el ejemplo 1. El baño criostático se regula a 18°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor 116,8 g de DHC (0,610 moles), una disolución que comprende 335 mL de agua, 6,5 g de HCl (0,18 moles), 10 g de bromuro de sodio (0,097 moles) y 2,4 g de ácido fosfomolibdico. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos, se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Se introducen mediante la bomba peristáltica 62,2 gramos
15 (0,63 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% en H₂O durante 4 horas.

Durante el vertido de H₂O₂, la temperatura se estabiliza a un valor de 22°C aproximadamente. Se efectúa una toma en diferentes tiempos durante el transcurso del ensayo con el fin de verificar el consumo de peróxido de hidrógeno introducido. Al final del vertido de H₂O₂ se deja la mezcla de reacción con agitación durante 2 horas. Se añade entonces una disolución de hidrato de hidrazina diluida (10%) para neutralizar el exceso indicado por la dosificación peroxidica.
20

La mezcla de reacción se filtra a continuación sobre un filtro de vidrio sinterizado de porosidad 4 y las aguas madres se recogen de forma separada. El AZDN bruto obtenido se lava cuatro veces con 200 g de agua.

35 350 g de las aguas madres recogidas se vuelven a emplear en un nuevo ensayo con 116,8 g de DHC (0,61 moles) y con un complemento de 3,3 g de HCl al 36% (0,033 moles), 2 g de NaBr (0,019 moles) y 0,48 g de ácido fosfomolibdico, con el fin de conservar las concentraciones iniciales de bromuro, catalizador y ácido. Tres operaciones de reciclado se han encadenado de forma consecutiva conservando las mismas condiciones de temperatura, cantidad y velocidad de vertido del H₂O₂, así como el tiempo de reacción.

Los resultados se reflejan en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Ej.	% másico de H ₂ O ₂ residual en el transcurso del tiempo				Pureza de AZDN % molar (RMN ¹ H)	Rendimiento g/L (ICP)	Contenido de Mo g/L (ICP)
	1 h	2 h	4 h	6 h			
4a	0,42%	1,04%	0,17%	0,18%	99,7	95%	2,77
4b	0,99%	1,70%	0,10%	0,09%	99,7	97%	2,7
4c	0,95%	1,50%	0,12%	0,15%	99,7	96%	2,65
4d	-	-	0,13%	0,13%	99,7	95%	-

30 Este ensayo demuestra que la reactividad del sistema se estabiliza al cabo de uno a dos reciclados. Por otra parte, el rendimiento y la pureza del AZDN obtenido son excelentes.

Ejemplo 5: Procedimiento que comprende una etapa de adsorción del molibdeno contenido en las aguas madres.

35 Las aguas madres, de coloración azul intensa, obtenidas en el ejemplo 4d, se someten a un ensayo de adsorción del molibdeno en presencia de carbón activo.

1,0 g ó 0,5 g de carbón activo en polvo (Norit® SX 2 de superficie BET 900 m²/g, d90 de 110 µm, disponible comercialmente) se añaden a 100 mL de aguas madres obtenidas en el ejemplo 4d y el conjunto se mantiene con agitación a temperatura ambiente. Se observa con el transcurso del tiempo la decoloración del medio midiendo la

absorbancia a la longitud de onda de 425 nm correspondiente a una banda de absorción de los complejos de azul de molibdeno, mediante un dispositivo HACH® DR 4000 equipado con una cuba cuadrada de 10 mm.

Se observa que el carbón activo permite una adsorción prácticamente cuantitativa de las especies de molibdeno presentes las aguas madres.

5 **Ejemplo 6: Procedimiento que comprende una etapa de adsorción y de reciclado del molibdeno.**

Se reproduce un ensayo idéntico al ejemplo 4a. Las aguas madres se reúnen con las aguas de lavado del AZDN y se tratan con 10 g de carbón en polvo Norit® SX2 durante 60 minutos con agitación a temperatura ambiente. El carbón activo se separa por filtración y luego se trata con 40 mL de disolución de soda al 2% con agitación a temperatura ambiente. A continuación se enjuaga el carbón con otros 60 mL de agua, y se obtienen aproximadamente 100 mL de disolución que contiene el catalizador de molibdeno recuperado. Estos 100 mL se vuelven a utilizar en una reacción según el ejemplo 4a en lugar de los 2,4 g del catalizador de ácido fosfomolibdico, y se ajusta el agua añadida a 235 mL para tener en cuenta el agua aportada por la disolución de catalizador de molibdeno utilizado. Al cabo de dos horas de vertido del H₂O₂ la tasa de peróxido dosificada residual es de 1,4%, de 0,3% a las 4 horas y de 0,2% al final (6 horas). Se observa por lo tanto una reactividad comparable a la del ensayo 15 4b para el que se efectuaba un reciclado parcial de las aguas madres con un complemento de catalizador ácido fosfomolibdico. El rendimiento es del 95%.

Ejemplo 7a: Procedimiento que comprende una etapa de adsorción del molibdeno.

Se utiliza el reactor descrito en el ejemplo 1. El baño criostático se regula a 8°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor el DHC (116,8 g es decir 0,610 moles), una disolución que comprende 335 mL de agua, 6,5 g de HCl (0,18 moles), 20 g de bromuro de sodio (0,097 moles) y 3,7 g de molibdato de sodio dihidratado. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos, se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Mediante la bomba peristáltica, se introducen 62,2 gramos (0,63 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% en H₂O₂ durante 4 horas. El seguimiento de la concentración residual de peróxido durante el transcurso del vertido de H₂O₂ muestra que en estas condiciones el peróxido de hidrógeno se consume a lo largo del vertido. Al final del vertido, la mezcla de reacción se deja con agitación todavía durante 15 minutos, y luego se añade 1 g de NaHSO₃ para neutralizar la tasa de peróxido residual. En el transcurso de la reacción se han recogido en el reactor 13 mL de disolución para el análisis.

Después de filtración del AZDN, las aguas madres que contienen 8,3 g/L de molibdeno (expresado en molibdato de sodio dihidratado) se recogen y el AZDN bruto obtenido (humedad del 25%), que contiene todavía 34 g de aguas madres, se lava con aproximadamente 800 mL de agua. Se conservan 295 g de aguas madres de filtración para un reciclado en el ejemplo 7b siguiente. Se mezcla el restante de las aguas madres de filtración (104 g) con las aguas resultantes del lavado del AZDN que contienen, por dosificación, 0,32 g/L de molibdato deshidratado. Se obtienen 962 g de disolución que contiene 1,2 g/L de molibdato de sodio dihidratado. Se trata esta disolución durante una hora con agitación a temperatura ambiente con 10 gramos de carbón en polvo NORIT® SX2. Se filtra esta disolución. La disolución se filtra. La disolución acuosa filtrada, que representa al efluente producido, se dosifica a 0,08 g/L (es decir 80 ppm) de molibdato de sodio dihidratado.

Este ensayo demuestra que el tratamiento sobre carbón activo permite reducir de forma muy importante el contenido de molibdeno desechado.

El carbón activo se recupera y se vuelve a poner en suspensión en 10 mL de sosa al 4%, y luego se filtra y se lava con 10 mL de agua. Esta operación se vuelve a comenzar una vez. Se ha recuperado así más del 80% del molibdeno del efluente.

Los filtrados resultantes del tratamiento con la disolución de sosa y del lavado con agua del carbón activo se recogen y esta disolución (40 g) se reutiliza en el ejemplo 7b siguiente.

Ejemplo 7b: Procedimiento que comprende una etapa de reciclado del molibdeno adsorbido

El baño criostático del ejemplo 1 se regula a 8°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor el DHC 116,8 g (0,610 moles), 295 g de aguas madres de filtración obtenidas en el Ejemplo 7a, 40 g de la disolución de molibdato obtenida al final del ejemplo 7a y 0,2 g de molibdato de sodio dihidratado para compensar las pérdidas procedentes de tomas para análisis y de la pérdida en el efluente después de tratamiento con carbón obtenidas en el ejemplo 7a. Un complemento de 6,8 g de HCl al 36% (0,063 moles), 6,4 g de NaBr (0,067 moles) y 10 mL de agua se efectúa para volver a hallar concentraciones de HCl y NaBr comparables al ensayo del ejemplo 7a. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Se introducen mediante la bomba peristáltica 62,2 gramos (0,63 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% durante 4 horas. El seguimiento de la concentración residual de peróxido en el transcurso del vertido de H₂O₂ muestra que, en estas condiciones, el peróxido de hidrógeno se consume a lo largo del vertido, como en el ejemplo 7a. Se obtiene después de filtración y lavado del AZDN un rendimiento del 97%.

Ejemplo 8a: Procedimiento que comprende una etapa de concentración de las aguas madres.

El baño criostático del ejemplo 1 está regulado a 15°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor el DHC (116,8 g es decir 0,610 moles), una disolución que comprende 335 mL de agua, 6,5 g de HCl (0,18 moles), 10 g de bromuro de sodio (0,097 moles) y 2,4 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos, se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Se introducen mediante la bomba peristáltica 62,2 gramos (0,63 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% durante 4 horas. Al final del vertido, la mezcla de reacción se deja con agitación todavía durante 15 minutos, luego se añaden 2 g de NaHSO₃ para neutralizar la tasa de peróxido residual al final de la reacción (0,2%). El AZDN obtenido se filtra y luego se lava y se obtiene un rendimiento del 95%.

360 g de aguas madres, resultantes de la filtración del medio de reacción después de la reacción, y que representan por lo tanto el 83% de la totalidad de las aguas madres teóricas después de la reacción, se someten a concentración a vacío de 250 milibares entre 55 y 60°C. Se recuperan 295 g de disolución concentrada, es decir una concentración del 20% de la disolución, que corresponde prácticamente al agua formada por la reacción y la aportada por la disolución de peróxido de hidrógeno y el DHC húmedo. Esta disolución concentrada que contiene el sistema catalítico puede ser empleada por lo tanto (en el ejemplo 8b) tal cual, reutilizando el 83% de la cantidad de DHC y de H₂O₂ inicial del ensayo, sin adición de catalizador de molibdato, bromuro o ácido.

Análisis de la DCO contenida en las aguas madres antes y después de concentración muestran que, mediante este procedimiento, se puede reducir la tasa de DC,O contenida en la disolución concentrada de forma importante:

Aguas madres antes de concentración: DCO = 8,9 g/L

Aguas madres después de concentración del 20%, DCO = 6,7 g/L

El destilado que ya no contiene sistema catalítico (bromuro, molibdeno) puede ser más fácilmente vertido o tratado por incineración.

Ejemplo 8b: Procedimiento que comprende una etapa de reciclado de las aguas madres concentradas

El baño criostático del ejemplo 1 se regula a 15°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor el DHC (96 g es decir 0,50 moles) y 295 g de aguas madres concentradas obtenidas en el ejemplo 8a. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos, se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Se introducen mediante la bomba peristáltica 51,5 gramos (0,52 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% durante 4 horas. El seguimiento de la concentración residual de peróxido durante el transcurso del vertido muestra que, en estas condiciones, el peróxido de hidrógeno se consume a lo largo del vertido como en el ejemplo 8a. Se observa así que el sistema catalítico conserva su reactividad. Se obtiene después de filtración y lavado del AZDN un rendimiento del 95%.

Ejemplo 9: Estudio de estabilidad de las aguas madres concentradas

El baño criostático del ejemplo 1 se regula a 7°C y se pone en circulación sobre el reactor. Se introducen en el reactor 60 g de AZDN (0,304 moles), el DHC (89,2 g es decir 0,469 moles), una disolución que comprende 335 mL de agua, 6,5 g de HCl (0,18 moles), 20 g de bromuro de sodio (0,097 moles) y 3 g de ácido fosfomolibdico. Se añaden 0,1 g de DOSS y se pone en marcha la agitación. Al cabo de 10 a 15 minutos, se pone en marcha la bomba de introducción de la disolución de peróxido de hidrógeno. Se introducen mediante la bomba peristáltica 47,6 gramos (0,48 moles) de una disolución de H₂O₂ al 34,5% durante 4 horas. El seguimiento de los peróxidos durante el transcurso del vertido del H₂O₂ muestra que este se consume progresivamente. Al final del vertido, la mezcla de reacción se deja con agitación todavía durante 15 minutos, luego se añaden 2 mL de disolución de HHZ al 10% para neutralizar la tasa de peróxido residual (0,1%) al final de la reacción. El AZDN obtenido se filtra y luego se lava y se obtiene un rendimiento del 95%.

Las aguas madres recuperadas se concentran a 250 milibares y a una temperatura de 52-58°C hasta eliminar 40 g de disolución (concentración al 40%). Se realiza un análisis cromatográfico de la acetona que es uno de los principales subproductos contenidos en las aguas madres.

Se dosifican 0,1% de acetona sobre las aguas madres antes de concentración. Después de concentración al 40%, no se detecta ninguna traza de acetona (menos de 0,05%).

Las aguas madres concentradas de esta forma permanecen estables, sin aparición de precipitado o depósito, durante 4 días y pueden ser directamente reutilizadas en la reacción.

Ejemplo 10: Procedimiento que comprende una etapa de reciclado del AZDN

Ejemplo 10-1

5 En un reactor de capacidad 1,5 litros provisto de un sistema de agitación que permite el mezclado de una suspensión, se introducen 126 g de AZDN (0,78 moles), 631 g de agua que contiene 12 g de HCl (0,33 moles), 19 g de NaBr (0,18 moles), 4,52 g de ácido fosfomolibdico (contenido en Mo del 50% es decir 0,023 moles de molibdeno) y 0,1 g de DOSS. Después de poner en marcha la agitación y el sistema de enfriamiento por doble pared, se espera que la temperatura se estabilice a aproximadamente 18°C.

10 Se introducen a continuación en continuo 78,05 g de H₂O₂ al 35% (es decir 0,80 moles de H₂O₂) con una duración de 4 horas. En el transcurso de la reacción el medio se mantiene a una temperatura comprendida entre 18 y 20°C. Se detiene la reacción aproximadamente 20 a 30 minutos después de finalizar la introducción de H₂O₂. El final de la reacción es visible por la formación de bromo y se sigue mediante una sonda redox de Pt (al principio de la introducción de H₂O₂, el potencial es de aproximadamente de 500 mV, al final de la reacción el potencial es de aproximadamente 800 mV).

Se efectúa una dosificación de los peróxidos residuales y se añaden 4 mL de disolución de HHZ al 10% por 0,1% de equivalente de H₂O₂ en disolución.

15 A continuación se filtra la totalidad de la suspensión del reactor. Se obtienen 245 g de AZDN (seco), es decir un rendimiento de 95%. Las aguas madres de filtración se conservan para el reciclado parcial del ensayo siguiente.

Ejemplo 10-2 a 10-11

20 En el reactor del ejemplo 10-1 se introducen 126 g (0,78 moles) del AZDN obtenido, 128 g de DHC (0,78 moles), 0,1 g de DOSS y 507,5 g de las aguas madres resultantes de la filtración del medio de reacción durante el ensayo anterior. Se añaden a continuación 148 g de agua que contienen 2,84 g de HCl, 6 g de NaBr y 1,45 g de ácido fosfomolibdico, con el fin de mantener un medio de reacción de la misma composición que la del ejemplo 10-1 (compensación de las pérdidas debido a la parte no reciclada de las aguas madres, teniendo en cuenta la dilución debida al suplemento de agua por los reactivos y la formación de agua por la reacción).

La reacción se realiza a continuación como en el ejemplo 10-1, vertiendo de forma continua 78,05 g de H₂O₂ al 35% durante un periodo de 4 horas en el medio de reacción mantenido entre 18 y 20°C.

25 Se opera así reciclando en el ensayo n+1 una parte del AZDN y aguas madres obtenidas en el ensayo n.

Una medida de granulometría se efectúa mediante un dispositivo Masterziser® S. La medida se hace sobre los cristales húmedos utilizando como dispersante agua y una gota de tensioactivo Igepal® (nonilfenol etoxilado), después de 10 minutos de circulación en la celda de medición. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Ej.	Granulometría D10 (µm)	Granulometría D50 (µm)	Granulometría D90 (µm)
10-2	46	110	193
10-3	44	111	200
10-4	49	114	208
10-5	58	126	224
10-6	68	140	241
10-7	65	152	262
10-8	51	148	275
10-9	55	147	280
10-10	55	137	270
10-11	57	138	265

30 Se ve que la granulometría media (D50) aumenta para estabilizarse después de 5 reciclados con un valor de 140-150 µm.

La pureza del AZDN producido se ha controlado en el quinto reciclado (ejemplo 10-6) y confirma que el procedimiento permite obtener un producto muy puro:

% molar relativo	Ejemplo 10-6
AZDN	99,8
DHC	0,12
Metacrilonitrilo	0,03
Isobutironitrilo	0,02

Ejemplo 11 (comparativo): Procedimiento de síntesis del AZDN por oxidación con cloro

Ejemplo 11-1

5 En el reactor del ejemplo 10 provisto de una entrada de cloro en el fondo del reactor se introducen sucesivamente, 128 g (0,78 moles) de DHC, 126 g de AZDN, 378 g de agua, 425 g de una disolución acuosa que contiene 13% de HCl y 0,1 g de DOSS. Se pone en marcha la agitación, así como el dispositivo de enfriamiento (doble pared) y se espera que la temperatura se estabilice. Se introducen a continuación en continuo, en el medio de reacción, 57 g de cloro gaseoso durante un periodo total de 4 horas. En el transcurso de la reacción el medio de reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre 18 a 20°C regulando si es necesario la temperatura de la doble pared de enfriamiento. Se detiene la reacción aproximadamente 20 a 30 minutos después de la finalización de la introducción de cloro. El final de la reacción se puede seguir mediante una sonda redox/Pt. El exceso de cloro no consumido lleva a un aumento del potencial redox, que pasa de 200 mV a 800 mV al final del ensayo.

A continuación se filtra totalmente la suspensión del reactor para recoger de forma separada el AZDN y las aguas de la reacción. Las aguas de reacción filtradas se recuperan para el reciclado en el siguiente ensayo.

15 Ejemplo 11-2

En el reactor del ejemplo 10 se introducen 126 g (0,78 moles) del AZDN obtenido en el ejemplo 11-1, 128 g de DHC (0,78 moles), 375 g de agua, 0,1 g de DOSS y 425 g de aguas madres resultantes de la filtración del medio de reacción.

20 La reacción se realiza a continuación como en el ejemplo 11-1, introduciendo 57 g de cloro gaseoso en el reactor durante 4 horas y manteniendo el medio entre 18 y 20°C.

Se opera así reciclando en el ensayo n+1 una parte del AZDN y de las aguas madres obtenidas en el ensayo n, tal como se describe en el ejemplo 11-2. Se observa que la granulometría se estabiliza al cabo de 5 a 8 reciclados en torno a un valor medio D50 de 100-110 µm, por lo tanto más pequeño que con el procedimiento que emplea H₂O₂ como agente oxidante.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un compuesto azo, que comprende las etapas sucesivas que consisten en:
- 5 hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con una disolución acuosa de un compuesto hidrazo que comprende al menos un ácido orgánico o inorgánico, al menos un bromuro de metal alcalino o de hidrógeno y al menos un compuesto soluble en agua elegido entre las sales y ácidos a base de un metal catalítico elegido entre el molibdeno y el tungsteno, de manera que se forme una disolución que contiene un compuesto azo,
 - b) añadir a la disolución obtenida en la etapa (a) al menos un agente reductor elegido entre la hidrazina, el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio y sus mezclas,
 - 10 c) recuperar toda o parte de la mezcla de reacción así obtenida, pudiendo reciclarse en la etapa (a) la mezcla de reacción no recuperada,
 - d) separar la mezcla de reacción recuperada en una fracción que contiene el compuesto azo y una fracción de aguas madres, y
 - e) eventualmente, lavar la fracción que contiene el compuesto azo para aislarlo.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto hidrazo se elige entre los compuestos hidrazo simétricos portadores de funciones nitrogenadas, en particular de funciones nitrilo o amina, tales como el 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo, el 2,2'-hidrazo-bis-metilbutironitrilo, el 1,1'-hidrazo-bis-ciclohexanocarbonitrilo o la 2,2'-hidrazo-dicarbonamida, preferentemente el 2,2'-hidrazo-bis-isobutironitrilo.
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el ácido es un ácido inorgánico elegido entre los ácidos clorhídrico, sulfúrico, bromhídrico, fosfórico y sus mezclas, preferentemente el ácido clorhídrico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el ácido es un ácido orgánico elegido entre los ácidos fórmico, acético y sus mezclas.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el bromuro es bromuro de sodio.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto soluble en agua, se elige entre: las sales de metal alcalino o de amonio con molibdeno o con tungsteno, el ácido fosfomolibdico y sus sales alcalinas o de amonio, el ácido fosfotúngstico y sus sales alcalinas o de amonio, y los molibdosulfatos, y se elige ventajosamente entre el ácido fosfomolibdico o una de sus sales alcalinas o de amonio.
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la disolución acuosa comprende además al menos un agente tensioactivo.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el pH de la disolución acuosa está comprendido entre 0 y 2.
- 35 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el peróxido de hidrógeno se introduce en la disolución acuosa a una temperatura de 0 a 40°C, preferentemente de 0 a 20°C, durante un periodo que va de 2 a 6 horas.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el agente reductor es la hidrazina y el compuesto soluble en agua es el ácido fosfomolibdico.
- 40 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el compuesto azo se separa por filtración o centrifugación, preferentemente por centrifugación.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende además una etapa (f) de reciclado de toda o parte de la fracción de aguas madres en la etapa (a), eventualmente después de concentración, y por que las etapas (a) y (f) se repiten eventualmente al menos una vez.
- 45 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende además una etapa de tratamiento de toda o parte de la fracción de aguas madres producidas en la etapa (d) y/o de las aguas de lavado producidas en la etapa (e) por medio de un adsorbente, tal como carbón activo, con el objetivo de retener el metal catalítico.
- 50 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación del metal catalítico en forma de disolución acuosa, por tratamiento del adsorbente mediante una disolución acuosa básica.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que comprende además una etapa de reciclado en la etapa (a) de la disolución acuosa de metal catalítico, eventualmente después de concentración.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que en la etapa (c) se recupera de 30% a 60% en peso, ventajosamente de 45% a 55% en peso, del medio de reacción.