

AÑO 1958

Expediente núm.

24.242



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

**FPOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION**, de nacionalidad

Norteamericana domiciliado en **NUEVA YORK**

calle de **161 East & 42nd Street** núm.

por:

“**PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA HIDROGENACION DE NITRO-  
SALINAS**”

Nº 9106

Agente Sr. Naranjo

22



243242

## M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

que se acompaña a una solicitud de patente de invención, por veinte años, para España y sus Posesiones, por "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA HIDROGENACION DE NITROSAMINAS" a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, residente en 161 East 42nd Street, de Nueva York (Estados Unidos) .

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la hidrogenación de nitrosamidas, y especialmente para la hidrogenación del N-nitroso en sus compuestos para formar hidracinas substituídas.

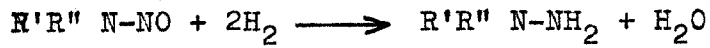
5                    Con anterioridad, las nitrosaminas han sido convertidas en hidracinas por la reducción don un metal, como por ejemplo el zinc, y un ácido tal como el acético. Tales procedimientos eran caros. También ha sido propuesto, para hidrogenar las nitrosaminas con hidrógeno, un catalizador de  
10                    paladio. Sin embargo, este segundo procedimiento, aunque más económico que el del zinc - ácido, tiene ciertas facetas que no son convenientes. La presente invención constituye un mejoramiento en el procedimiento de hidrogenación por catalisis.

22

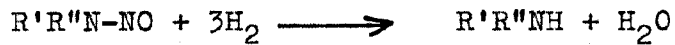


243242

15 La reacción deseada, en la producción de N,N-hidraci-  
nas disustituídas, de las correspondientes nitrosaminas por  
hidrogenación catalizadora, está representada por la siguien-  
te ecuación química:



20 Esta reacción es acompañada, usualmente, por una o más  
reacciones laterales no deseadas, cuyo resultado en la con-  
versión de la nitrosamina, vuelve a la amina de que está  
formada. Las dos reacciones laterales que son halladas más  
frecuentemente, están representadas por las siguientes ecua-  
25 ciones:



Bajo algunas condiciones, estas reacciones laterales  
pueden predominar o pueden tener lugar casi, a la exclusión  
30 completa de la reacción deseada.

En los compuestos de hidrogenación N-nitrosos usando  
hidrógeno y un catalizador de paladio, el compuesto es di-  
suelto o suspendido, usualmente, en agua u otro líquido. Se  
añade el catalizador; la mezcla es calentada a una tempera-  
35 tura del orden de 25º a 100º C y el hidrógeno es pasado  
dentro de la mezcla, bien agitada, bajo presión superatmos-  
férica. El catalizador es más efectivo si es apoyado sobre  
carbón activo, alúmina, carbonato cálcico u otro material  
insoluble similar.

40 Se han encontrado varias dificultades en el pasado, para  
realizar la hidrogenación de nitrosaminas con catalizador  
de paladio. Una fracción sustancial de la nitrosamina se  
ha convertido en la amina no deseada, reduciendo, de esta  
manera, el campo de la hidracina substituída que se deseaba  
45 obtener. El porcentaje de reacción es tal, que el tiempo



243242

requerido para completar la hidrogenación, es, a menudo, asunto de horas o de días, limitándose de esta manera la producción de un equipo, para una producción dada. La cantidad de catalizador requerido, ha sido tal que ha aumentado notablemente el costo del producto. También los resultados han sido caprichosos de baño en baño, con variaciones inexplicables en el campo del porcentaje de la reacción.

50

Las reacciones laterales dirigidas para la formación de la amina, causan dificultades a causa de la pérdida de efectividad en los resultados y pérdida de la hidracina, y también a causa de la amina que produce un efecto de envenenamiento del paladio usado como catalizador.

55

De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que pueden obtenerse resultados grandemente mejorados en la hidrogenación de nitrosaminas con catalizador de paladio con la adición de una pequeña cantidad de un compuesto ferruginoso en la mezcla de la reacción.

60

En adición para el incremento del porcentaje de la hidracina deseada, para la amina no deseada, (incrementando así la eficacia del procedimiento y, subsiguientemente simplificando el proceso de purificación) la presencia de una sal de hierro en la mezcla de la reacción, también incrementa el porcentaje de la reacción, reduce la cantidad de paladio catalizador requerido, prolonga la vida de dicho catalizador, y elimina las amplias variaciones en el baño, que ocurren de otra manera.

65

70

Las ventajas de este procedimiento mejorado, son obtenidas por la adición de compuestos ferrosos o férricos al sistema de reacción. Pueden ser usados compuestos insolubles ferruginosos, e incluso compuestos metálicos de hierro

75

22 JU



243242

80 si se añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte, para disolver tales substancias. Es preferible añadir el compuesto de hierro directamente al sistema en reacción, pero también puede ser incorporado al catalizador por coprecipitación a lo largo de la reacción con paladio, al tiempo de la preparación del catalizador, o bien puede ser absorbido sobre el catalizador antes de que éste último sea añadido al sistema en reacción.

85 Se cree que el hierro ferroso es el agente activo y que cuando es añadido hierro férrico, es reducido a hierro ferroso en presencia del hidrógeno y el catalizador de paladio. En algunos ejemplos es conveniente seleccionar una sal de hierro sobre las bases de solubilidad en el disolvente empleado como medium de la reacción. El catalizador de paladio es preparado convenientemente por deposición de 5 partes de paladio sobre 95 partes de carbón activo u otro soporte adecuado, tal como la alúmina, carbonato cálcico, sulfato de bario y otros semejantes. Se pueden emplear mayores proporciones de paladio para soporte, pero dan ventajas pequeñas. Proporciones menores pueden ser empleadas ventajosamente cuando esté presente la cantidad óptima de hierro ferroso.

100 Solamente es necesaria una muy pequeña cantidad de sal de hierro, para dar resultados mejorados. La concentración óptima parece ser la correspondiente a 0,5 milimol. de hierro (0,14 gr. como sulfato ferroso eptahidratado) por gramo de catalizador de paladio. Cantidades menores, incluso tan pequeñas como 0.0005 milimol. tienen efecto apreciable. Cantidades mayores tales como 5 á 25 milimol. por gramo de catalizador, dan menor beneficio que cantidades inferiores.

105



243242

110 Mientras que el mecanismo por el cual los compuestos  
de hierro que afectan a la reacción, no es totalmente com-  
prendido, se cree que eliminan o neutralizan los venenos  
presentes en el catalizador, variando las cantidades en los  
materiales de partida o formados como productos incontrolla-  
dos durante el curso de la reacción.

115 Fueron experimentados compuestos de un número de ele-  
mentos, que no eran de hierro, para ver su efecto en este  
procedimiento. Solamente los compuestos de hierro dan un  
resultado significativo mejorado. Las sales de algunos ele-  
mentos no tienen significado ninguno en sus efectos; algu-  
nas redujeron el porcentaje de la reacción, y algunas re-  
sultaron con un marcado incremento en la formación de la  
amina más bien que la hidracina deseada. Fué sorprendente  
120 encontrar que las sales de los elementos muy cercanos al  
hierro, incluyendo el manganeso, el cobalto y el níquel,  
no tienen ningún efecto beneficioso, y en algunos casos,  
incluso, se inhiben de la reacción deseada.

125 También se ha apreciado que cuando los compuestos de  
hierro se emplean en unión con otros catalizadores tales  
como el platino y el níquel, para la misma reacción, no se  
obtiene ningún beneficio. El efecto de los compuestos de  
hierro con catalizadores de paladio en la hidrogenación de  
ciertas nitrosaminas, resulta completamente específico.

130 Los compuestos que pueden ser reducidos a hidracina  
con hierro empleando con catalizador de paladio, son las  
nitrosaminas dialquil y heterocíclicas, tales como la nitro-  
sodimetilamina, nitroso-di-n-butilamina, nitroso-di-2-etil-  
hexamina, nitrosomorfolina, nitrosipiperidina, nitroso-pi-  
135 dilina, dinitrosopiperacina, etc. Varios grupos substitu-  
yentes pueden presentarse mejorados, que son inertes bajo



22

243242

las condiciones de la reacción.

140 Cuando los nitrosoma son hidrogenados de acuerdo con este procedimiento, no se obtiene ninguna hidracina si están o no presentes ciertos compuestos de hierro. Cuando las mezclas de alifatic-aromáticas nitrosaminas son hidrogenadas, se obtiene una conversión mejorada de la hidracina, cuando están presentes los compuestos de hierro, pero los campos, en general, son demasiado bajos para ser de interés  
145 práctico.

El agua es el elemento líquido preferido como medium para la realización de la reacción, aunque también puede emplearse el alcohol o bien otro disolvente orgánico. También se obtienen buenos resultados cuando se emplea el agua, incluso con aquellas nitrosaminas tales como la dinitrosopiperacina, las cuales son solamente muy poco solubles en el  
150 agua.

Las nitrosaminas empleadas como materiales de partida pueden ser formadas por procedimientos conocidos en sí, por la reacción de una amina secundaria con un nitrato en presencia de un ácido, o bien por otra reacción adecuada.  
155

EJEMPLO 12

Se realizaron una serie de experimentos para estudiar el efecto de las sales de hierro sobre la hidrogenación de la nitrosodimetilamina para producir N,N-dimetilhidracina.  
160 La mezcla de la reacción fué preparada disolviendo 15.0 mililiters de nitrosodimetilamina en 135 mililiters de agua y añadiendo un gramo de compuesto catalizador de 5 partes de paladio y 95 partes de carbón activo. Empleada la sal de hierro, fué añadida directamente a la mezcla de la reacción.  
165 La reacción fué realizada a 452 C bajo una presión de 40 á 50 libras por pulgada cuadrada (o su equivalencia en el sis-



22 J

243242

170

tema métrico decimal) de hidrógeno, en un aparato convencio-  
nal de hidrogenación, del tipo de agitador. La reacción  
fué seguida, notándose un decrecimiento en la presión y  
fué considerada como completa cuando ya no se produjeron  
más decrecimientos en dicha presión. El tiempo en el cual  
la reacción fué el 50% de completa, se representa en un grá-

175

fico en el cual los moles de hidrógeno reaccionado, por  
mol. de nitrosamina, fué constatado contra tiempo, y repre-  
senta el tiempo requerido para la reacción de un mol. de  
hidrógeno por mol. de nitrosamina. Los resultados de siete  
experimentos, se dan en la Tabla I.

TABLA I

180

HIDROGENACION DE LA NITROSODIMETILAMINA BAJO 10% LIQUIDO  
ACUOSO

NO. Exp.	Sal hierro	Cantidad milimols.	Reacción 50%	Tiempo min 100%	Conversión		
					Hidracina	Amina	
185	1	Ninguno	-	15	40	88.7	8.1
	2	FeSO <sub>4</sub>	.0005	13	31	88.8	8.3
	3	FeSO <sub>4</sub>	.005	13	31	89.2	7.8
	4	FeSO <sub>4</sub>	.05	10	20	90.1	7.1
	5	FesO <sub>4</sub>	0.5	9	17	92.5	6.6
190	6	FeSO <sub>4</sub>	4.7	17	34	85.3	9.0
	7	FeCl <sub>3</sub>	0.5	12	25	90.2	6.4

195

Se notará en esta Tabla que la adición de sulfato fe-  
rroso en algunos casos, dentro del orden de 0.5 aproximada-  
mente, 5 milimoles por gramo de catalizador de paladio, re-  
sulta en un marcado decrecimiento del tiempo requerido, en  
un 50% ó un 100% de la reacción, con una mejora en la con-  
versión de la hidracina deseada, y un decrecimiento en la  
conversión de la amina deseada. Mejores resultados se obtu-  
vieron con clorido férrico, y también con sulfato ferroso.

200p



22 3 8

243242

EJEMPLO II

205 Se realizó una segunda serie de experimentos para estudiar el efecto de los compuestos de hierro sobre la hidrogenación de la nitrosodimetilamina con ausencia de agua o de otro disolvente, y con un 20% de agua. Un gramo de catalizador de paladio, de la misma composición que en el ejemplo I se empleó, con 50 mililitros de mezcla en reacción. El sulfato ferroso fué la sal de hierro. La nitrosodimetilamina alcanzó el 97%. Los resultados se reseñan en la siguiente

210 Tabla II.

TABLA II.

HIDROGENACION CON EL 80% LIQUIDO ACUOSO y 100% NITROSODIMETILAMINA (NDMA)

Nº expº	FeSO <sub>4</sub> Milimoles	NDMA %	Tiempo reac.mín.		Conversión	
			50%	100%	Hidracina	Amina
1	Ninguno	80	133	(317)	45.6	18.8
2	0.16	80	67	228	85.0	10.0
3	Ninguno	100	117	444	75.6	12.4
4	0.20	100	59	297	78.4	10.0

220 En el experimento I en el cual el 80% empleado era nitrosodimetilamina sin ninguna sal de hierro, la reacción se paraba después de que solamente había sido reaccionado el 60% del total teórico de hidrógeno. El tiempo señalado en la tabla bajo el epígrafe de "tiempo de la reacción min.100%" es

225 el transcurrido cuando la reacción ha sido detenida. Se verá por la Tabla II que el efecto beneficioso de las sales de hierro se obtiene cuando no se añade ninguna agua ni otro disolvente, o solamente se añade una pequeña cantidad de agua, a la nitrosamina que está siendo hidrogenada.

230 EJEMPLO III Muestra como 4 diferentes porciones, con el 31% de líquido acuoso con nitrosodimetilamina, fueron hidrogenadaa con y sin la adición de sulfato ferroso, usando el mismo procedimiento general del ejemplo I. En cada caso



22

243242

235

fueron empleados 100 mililitros de nitrosamina acuosa y 0.5 grs. de catalizador de paladio. Los resultados se dan en la

TABLA III

HIDROGENACION DE VARIOS LOTES DE NITROSODIMETILAMINA ACUOSA AL 31%.

Lote nº	Exp. FeSO4 nº	Milimols.	Tiempo reacción mín.		conversión %	
			50%	100%	Hidracina	Amina
240	I A	ningº	43	136	94.2	5.8
	I B	1.0	30	84	97.2	1.5
245	II A	ningº	146	-	87 α	11 α
	II B	0.23	34	98	89.9	6.5
	II C	0.23	33	97	92.0	4.8
250	III A	ningº	74	237	86.4	9.2
	III B	0.16	32	83	92.4	7.3
250	IV A	ningº	90	-	86 α	8.5 α
	IV B	0.12	34	90	92.1	7.2

a) - Las reacciones no son realizadas hasta su terminación. Las conversiones son efectuadas por extrapolación para completar la reacción del hidrógeno.

De estos resultados se deduce que cuando no se usa ningún sulfato ferroso, el tiempo de reacción del 50% varía de 43 a 146 minutos y la conversión de la hidracina varía de 86% al 94%. Cuando el sulfato ferroso está presente, los porcentajes correspondientes son de 30 a 34 y de 89,9% a 97,2%. Estos datos ilustran la evolución de los resultados con respecto al porcentaje de la reacción de lote a lote, y los campos más altos generalmente obtenidos con un lote determinado de nitrosamina, son cuando está presente la sal de hierro.

En las pruebas I-B y II-C el sulfato ferroso heptahidrato fué añadido directamente a la solución de nitrosodimetilamina, seguido de la adición del catalizador. En las pruebas II-B, III-B y IV-B, el sulfato ferroso fué absorbido hasta que el catalizador de la solución acuosa fué separado por

22



243242

270

centrifugación y entonces fué añadido a la solución de nitrosodimetilamina. Los resultados fueron similares por los dos métodos de introducción de la sal de hierro.

275

En otras pruebas en las que se añadió el hierro en forma de sulfato amónico-férrico o sulfato amónico-ferroso, los resultados fueron similares a los que se muestran en la Tabla III.

EJEMPLO 4º

Varias nitrosaminas fueron hidrogenadas con y sin adición de sulfato ferroso y con agua y alcohol acuoso como una reacción media.

280

Los resultados se muestran en la Tabla IV siguiente, que se inserta en la página que sigue:

- - - - -

22



243242

TABLA VI

HIDROGENACION DE VARIAS NITROSAMINAS

Prueba núm.	Nitrosamina	Hierro sal	Reacción medium	Tiempo mín.	Convers. hidracina %	Porcen- taje	
285	1	dimetil	Ningú	H <sub>2</sub> O	40	89	0.85
	2	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	17	93	0.88
	3	Di- <i>n</i> -propil	Ningú	H <sub>2</sub> O	180	77	0.71
	4	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	180	87	0.84
290	5	"	Ningú	10%EtOH	335	77	0.72
	6	"	FeSO <sub>4</sub>	10%EtOH	100	88	0.89
	7	Di- <i>n</i> -propil	Ningú	H <sub>2</sub> O	210	68	0.63
	8	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	100	79	0.75
295	9	"	Ningú	50%EtOH	780	42	0.51
	10	"	FeSO <sub>4</sub>	50%EtOH	210	73	0.75
	11	"	Ningú	95%EtOH	360	9	0.46
	12	"	FeSO <sub>4</sub>	95%EtOH	447	63	0.62
	13	Di- <i>n</i> -butil	Ningú	60%EtOH	147	24	0.41
14	"	FeSO <sub>4</sub>	60%EtOH	153	56	0.48	
300	15	N-Butil-B hidroxidoetil	Ningú	10%EtOH	460	41	0.67
	16	"	FeSO <sub>4</sub>	10%EtOH	675	61	0.67
	17	Nitrosomor- folina	Ningú	H <sub>2</sub> O	24	5	0.04
305	18	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	9	82	0.84
	19	"	Ningú	95%EtOH	140	22	0.14
	20	"	FeCl <sub>3</sub>	95%EtOH	130	80	0.81
	21	Nitrosopi- peridina	Ningú	H <sub>2</sub> O	214	76	0.64
310	22	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	39	91	0.86
	23	"	Ningú	95%EtOH	373	69	0.58
	24	"	FeCl <sub>3</sub>	95%EtOH	141	81	0.77
315	25	Nitrosopiro- lidina.	Ningú	H <sub>2</sub> O	155	85	0.81
	26	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	36	90	0.85
	27	Dinitroso- piperacina	Ningú	H <sub>2</sub> O	170	20	0.09
	28	"	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	43	94	0.41
320	29	Etilfenil	Ningú	70%EtOH	34	aprox.0	0.02
	30	"	FeSO <sub>4</sub>	70%EtOH	58	3	0.02.

a) - El porcentaje de moles. de hidracina formados, es equiva-  
lente al total de alcalinidad del producto. Son relativas las

22 JUN



243242

cantidades de hidracina y subproductos amina y ammonia.

325 A causa de la lentitud con que accionan las más altas nitrosaminas nitrogenadas, algunas de las pruebas de la Tabla IV fueron terminadas antes de que la reacción fuese completa.

330 La cantidad de hidracina formada en la reacción fué determinada por análisis volumétrico potenciométrico, con iodato potásico. El producto fué analizado también para su total alcalinidad, la cual mide la hidracina, amina y ammonia en el producto. Amina y ammonia no pueden ser rápidamente determinadas por separado, pero el porcentaje de moles. de hidracina formada por una alcalinidad total, indica la parte de la nitrosamida formada, o mejor dicho, reaccionada, para una total alcalinidad, y es indicador de la parte de nitrosamina reaccionada que se ha convertido en el producto deseado. Este porcentaje es dado en la última columna de la Tabla IV. Es de notar que el porcentaje de hidracina para los productos totalmente alcalinos, era más alto cuando estaba presente el sulfato ferroso, con excepción de un ejemplo en el que no fué detectada ninguna diferencia significativa. En algunos casos, tales como las pruebas 17 y 18, la diferencia es sorprendente y cambia el proceso de uno, que es enteramente poco práctico para la producción de hidracina, por otro que dá excelente campo para el compuesto.

EJEMPLO 5

350 La mejora resultante del uso del sulfato ferroso en la hidrogenación de nitrosodimetilamina está mostrada por los datos de las experiencias señaladas en la Tabla V., que se muestra a continuación:

22.



243242

TABLA V.

EFFECTO DEL SULFATO FERROSO EN LA HIDROGENACION DE LA NITRO-SODIMETILAMINA

355

Exp <sup>o</sup> n <sup>o</sup>	Catalizador partes por WT	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Conversión	
			% Hidracina	% Amina
256	15	0.0	69.5	10.1
254	15	1.0	93.7	7.2
360 258	10	0.7	93.7	7.6
292	5	0.5	96.0	2.7

Esta tabla muestra que cuando se añade sulfato ferroso se obtiene una mejoría en el campo de acción de la hidracina, incluso si la cantidad de catalizador se reduce a 1/3 de la usada en ausencia de las sales de hierro.

365

EJEMPLO 6

La mejora en el campo de la dimetilhidracina, la reducción en el campo de la dimetilamina y la mayor uniformidad en los campos en general, se demuestra por los datos de la Tabla VI; Esta tabla muestra los campos medios, y las desviaciones de tipo general, calculada para cinco grupos de 10 experimentos cada uno.

370

TABLA IV.

EFFECTOS DE LOS SULFATOS FERROSOS EN LA UNIFORMIDAD DE LOS RESULTADOS

375

Experimento	Catalizador Partes por WT	FeSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O Partes	Conversión y desvio standard	
			%Hidracina	% Amina
35-44	18	Ninguno	67.5 ± 11.6	15.7 ± 2.3
380 70-79	28	"	61.4 ± 17.1	20.3 ± 7.4
149-160 <sup>α</sup>	24	"	78.4 ± 18.8	10.4 ± 4.5
565-574	7.9	0.7	90.3 ± 17	1.0 ± 0.1
575-584	7.5	0.7	91.0 ± 2.2	1.2 ± 0.2

385

-----



243242

N O T A - Descrito suficientemente cuanto antecede, sño res-  
ta consignar que lo que se declara propio y nuevo del soli-  
citante, es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

390

1 - Procedimiento mejorado para la hidrogenación de ni-  
trosaminas, y especialmente para la preparación de una N,N-hi-  
dracina disustituída, que comprende la nitrosamina dialquí-  
lica como reactivo, o una nitrosamina heterocíclica con hi-  
drógeno, caracterizado porque se realiza en presencia de un  
catalizador de paladio y un compuesto de hierro.

395

2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracteriza-  
do porque el citado compuesto de hierro es un compuesto fe-  
rroso.

400

3 - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado  
porque el compuesto de hierro es una sal de hierro.

4 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3, ca-  
racterizado porque son empleados cerca de 0,5 milimoles de  
hierro por cada gramo del catalizador de paladio.

405

5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4, ca-  
racterizado porque la reacción de la mezcla es realizada  
por medio de un líquido.

6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5, ca-  
racterizado porque la nitrosamina dialcálica es la nitroso-  
dimetilamida, nitrosodietilamina y nitrosodi-n-butylamina.

410

7 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, ca-  
racterizado porque la nitrosamina heterocíclica es N-nitro-  
somorfolina y también 1,4-dinitrosopiperacina.

8 - PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA HIDROGENACION DE NI-  
TROSAMINAS.

415

- - - - -



243242

Todo, según queda descrito en la presente Memoria, que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sólo cara, con un total de cuatrocientas quince líneas.

Madrid, 22 de julio de 1958

P.A.

*M. Arango*