

PATENTE DE INVENCION

Le A 5008-Sp.



251174

251174

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de hidracinas orgánicamente sustituidas"

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- Los derivados hidracínicos orgánicos, tales como por ejemplo la hidracina monometílica, la hidracina dimetílica asimétrica y las hidracinas más elevadamente alquilizadas y también las arilizadas se
5. pueden obtener como es sabido de la solución de hipoclorito sódico, amoniaco y las aminas correspondientes. En estas síntesis se obtienen, en todos los casos, soluciones muy diluidas de las correspondientes hidracinas en agua, cuya concentración puede oscilar
10. entre 1 - 3 % y de esta solución solo se pueden



- 2 -

31174

- aislar con mucha dificultad. Aunque sus puntos de ebullición se diferencian considerablemente del agua, con los medios económicos normales es extraordinariamente difícil separar la correspondiente
5. hidracina por destilación fraccionada del agua. Bien es posible separar parcialmente con lejías alcalinas fuertes algunas hidracinas con elevadas concentraciones de lejía de la solución de síntesis en forma de una capa aceitosa, pero aquí se queda siempre aún una
10. parte considerable en la capa acuosa, de manera que esta clase de procedimiento estaría unido a grandes pérdidas de rendimiento.
- El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de hidracina orgánicamente sustituidas de soluciones de síntesis que, en
15. forma en si conocida, se obtienen de amoniaco, solución de clorito sódico y el amina correspondiente, que se caracteriza, porque la solución de síntesis, después de la adición de hidróxido alcalino se
20. extrae con un disolvente orgánico, por ejemplo, una amina aromática o un compuesto oxi aromático o una amina alifática más elevada, y de este extracto se obtiene la hidracina correspondiente. Según el
25. procedimiento de la presente invención resulta posible aislar las hidracinas orgánicas de soluciones diluidas con medios económicos considerablemente mas reducidos. Agentes disolventes o de extracción adecuados para ello son por ejemplo, las aminas aromáticas, especialmente anilina, o-toluidina, m-toluidina, anilina N,N-dimetílica, las xilidinas, siempre que a
- 30.



las temperaturas de extracción estén líquidas.

Las aminas aromáticas muestran las mejores propiedades de extracción para los derivados hidrácínicos orgánicos; pero también se pueden emplear compuestos oxi aromáticos, tales como fenol, cresol, xilol y otros más. Además, para la finalidad de la presente invención, se pueden emplear aminas alifáticas más elevadas, tales como amina octílica, amina didecíllica y similares.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 30.



- mente en una columna de destilación en la que la hidracina orgánica se obtiene como producto en la parte superior, mientras que del fondo se recupera el agente de extracción prácticamente libre de hidracina que, para su ulterior empleo, puede utilizarse en circuito. La solución de síntesis libre de hidracina orgánica, que contiene la lejía alcalina, se evapora debiendosela extraer, en proceso continuo, en cada caso, la cantidad de agua que corresponda al contenido de agua de la solución de síntesis. La sal común que proviene de la solución del hipoclorito sódico se separa en su mayor parte al agregarse la lejía alcalina a la solución de síntesis, mientras que el resto se precipita durante la evaporación de la solución de síntesis después de la extracción y se puede separar.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como algunos de los agentes de extracción según la presente invención, por ejemplo anilina, forman aceotropos con agua, que pueden perturbar en la separación de la hidracina correspondiente, resulta conveniente, en los casos en los que la mezcla de extracción contenga aún reducidas cantidades de agua, retirar éstas antes de la destilación, para aislar la hidracina orgánica, mediante la introducción de potasa cáustica libre de agua.
- 20.
- 25.

EJEMPLOS.

Aislamiento de hidracina dimetífica asimétrica.

- Para la síntesis de la solución de hidracina dimetífica se mezclan en un mezclador que se
- 30.



- puede enfriar con mezcla fría o agua de sal, 17 kg. de solución de  $\text{NH}_3$  al 10 % (100 mol/h), que contienen 0,06 % de cola, con 25 kg/h de solución de hipoclorito sódico, que contienen 115 g. de cloro activo por litro (33 mol/h). El tiempo de estancia en este recipiente mezclador es de 1 - 5 minutos, la temperatura de mezclado de 0 - 5°C. A continuación se introduce en un recipiente de reacción conectado a continuación en esta mezcla 10 kg. de amina
5. dimetílica en forma de gas por hora (220 mol/h). La temperatura en este recipiente asciende a 0°C. A continuación pasa la solución a un recipiente de reacción ulterior en donde lentamente, en el transcurso de 10 - 20 minutos, se puede calentar a
10. temperatura de ambiente.
- 15.

- Esta solución de síntesis, que ahora contiene 1,2 kg. de hidracina dimetílica = 20 mol/h, se mezcla a continuación a temperatura de ambiente con 55 l/h de sosa cáustica al 50%, con lo que se precipitan 3 kg de sal común que se separan. La solución se extrae ahora en un aparato de extracción de contracorriente de 4 escalones con 30 l/h de anilina. La solución extraída contiene entonces solo 0,06 - 0,08% de hidracina dimetílica, mientras que en el extracto anilínico se encuentran 3,5 - 3,7 % de hidracina dimetílica. La solución extraída se pone nuevamente a una concentración de 50 % de NaOH mediante evaporación de 35 kg/h de agua, obteniéndose nuevamente 1 kg. de sal común que se separa. Esta
20. sosa cáustica se puede mezclar nuevamente con la
- 25.
- 30.



- 6 -

solución de síntesis para preparar la extracción.

El extracto se agita enfriando con 0,5 kg. de sosa caústica sólida pulverizada y después de la filtración se destila. Para ello se introduce en la parte superior de una columna de destilación.

5.

El alambique de destilación contiene anilina y se calienta de manera que bajo la mencionada velocidad de paso de 30 l/h se presente una proporción de retorno con relación a la disminución de destilación de 4 : 1. Bajo estas condiciones, la temperatura en la parte superior es de 60 - 65°, el destilado se compone de 1,0 kg. (16,7 mol/h) de hidracina dimetílica al 97-99%. La anilina extraída de la parte inferior se vuelve a alimentar a la extracción,

10.

15.

#### EJEMPLO 2.

Según los datos del ejemplo 1 se prepara una solución de síntesis con 1,2 kg. de hidracina dimetílica = 20 mol/h, que se mezclan con 55 l/h de NaOH al 50%. Esta solución se trata en el sistema de aparatos de extracción descritos en el ejemplo 1 con 25 l/h de amina 2-etilhexílica. Mientras que la solución extraída aun contiene 0,08 - 0,10 % de hidracina dimetílica, en el extracto se encuentran 4,3 - 4,4 % de hidracina dimetílica. El ulterior tratamiento se efectua como en el ejemplo 1.

20.

25.

#### EJEMPLO 3 .

Análogo al ejemplo 1 y 2 se prepara una solución de hidracina dimetílica con sosa caústica y se extrae en el mismo sistema de aparatos con 35 l/h de amina n-dodecílica. El extracto contenía

30.



- 7 -

3,1 - 3,2 % de hidracina dimetíllica mientras que en el fondo quedan 0,06 - 0,08%.

EJEMPLO 4.

- La solución cloroamínica se prepara como en el ejemplo 1. En lugar de la dimetíllica se introduce en el aparato de reacción, conectado a continuación, 5,5 kg. de amina monometíllica en forma de gas por hora (130 mol/h). La temperatura asciende aquí a + 10°. Después del paso por el recipiente de reacción la solución contiene 1,45 kg. de hidracina monometíllica (=31,5 mol/h). A continuación se concentra en una columna con evaporador, separandose 22 - 24 kg. de componentes volátiles (principalmente agua) mientras que en el fondo se enriquece a unos 6-6,5 % de hidracina monometíllica (30 mol/h en 22 kg de solución). Este fondo se mezcla a continuación con 22 l/h de sosa cáustica al 50 % y se extrae en el sistema de aparatos descrito en el ejemplo 1 con 20 l/h de anilina. La solución tratada contiene a continuación aún 0,1% de hidracina monometíllica mientras que en el extracto anilínico se encuentran 6 - 6,3 % de hidracina monometíllica (28,5 mol/h). Para la obtención del producto se introduce este extracto, después de introducir y agitar 0,3 - 0,5 kg. de sosa cáustica y después de filtrar, en el centro de una columna de destilación, cuyo alambique contiene anilina y se calienta de manera que con una velocidad de paso de 20 l/h la proporción retorno : disminución de destilación sea de 3:1 hasta 4:1. La temperatura en la parte superior es de 82-85°C, el
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



destilado se compone de 1,24 kg (27 mol/h) de hidracina monometilica al 98-99%. La anilina extraida del fondo se vuelve a alimentar a la extracci3n.

5. La soluci3n extraida se pone mediante evaporaci3n de agua de nuevo a una concentraci3n de un 80% de NaOH con lo que se precipitan 4 kg. de NaCl que se separan. Esta sosa caustica se puede volver a emplear con la soluci3n de sntesis para la preparaci3n de la extracci3n.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la natrualeza del invento, as3 como la manera de realizarlo en la pr3ctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambi3n se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 4 de Septiembre de 1958 n3 F 26.545 IVb/21q acogi3ndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor ysiendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invenci3n por 20 a3os en Espa3a: "Procedimiento para la obtenci3n de hidracinas org3nicamente sustituidas", caracteriz3ndose por lo siguiente:

13.- Procedimiento para la obtenci3n de hidracinas org3nicamente sustituidas de soluci3n de sntesis, que, en forma en si conocida se obtienen de amoniaco, soluci3n de hipoclorito s3dico y el

30.



251174

amina correspondiente, caracterizado porque la solución de síntesis, después de la adición de hidróxido alcalino, se extrae con un disolvente orgánico, por ejemplo, una amina aromática o un compuesto oxi aromático o una amina alifática mas elevada, y de este extracto se obtiene la hidracina correspondiente.

5.

2º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el extracto hidracínico durante la destilación se trata con una potasa caústica sólida para retirar pequeñas cantidades de agua.

10.

3º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración en lejía alcalina de la solución a extraer asciende a 10-40 %, preferentemente 20 - 30%.

15.

4º.- Procedimiento para la obtención de hidracinas orgánicamente sustituidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 JUL 1959

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODELA  
P. S.