

24 MAY



P.- 31.802

16666/65 AJA

325673

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 19 de Abril de 1.966, bajo el núm. 325.673

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WHIFFEN & SONS LIMITED, entidad británica establecida en Willows Works, Derby Road, Loughborough, Leicestershire, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZINAS Y/O ISOHIDRAZONAS".

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en la manufactura de azinas e isohidrazonas, que son compuestos intermedios útiles en la manufactura de hidrazina y sus sales.

5 En la síntesis Raschig de la hidrazina, se hace reaccionar hipoclorito con amoníaco, para formar cloramina que se hace reaccionar con más amoníaco, para formar hidrazina. Se ha propuesto aumentar los rendimientos obtenidos en este procedimiento, efectuando el procedimiento en presencia de un compuesto de carbonilo, que da una hidrazona o azina de las que -

10

325673

24 MAY 1946



se puede recuperar hidrazina. Sin embargo, el uso de hipoclorito tiene diversos inconvenientes. Así, por ejemplo, su uso implica la manipulación de grandes volúmenes de líquido, y tiende a convertirse en clorito y clorato, que son ineficaces.

5 Se ha descubierto ahora que las azinas y/o isohidrazonas se pueden preparar con grandes rendimientos a partir de amoníaco y cloro, en un procedimiento de dos operaciones, comprendiendo la primera operación la reacción de amoníaco gaseoso y cloro, para formar cloramina, y comprendiendo la segunda operación la reacción de la cloramina con amoníaco acuoso y un compuesto de carbonilo, convenientemente en presencia de una base fuerte. La reacción del amoníaco gaseoso con cloro, bajo estas
10 condiciones, es una reacción de gran velocidad.

 Cuando la reacción se efectúa en presencia de una
15 cantidad suficiente de la base fuerte, el producto es, sustancialmente, completamente la azina correspondiente; cuando la reacción se efectúa en ausencia de la base fuerte, el producto es en gran parte la isohidrazona correspondiente; cuando la reacción se efectúa en presencia de cantidades intermedias de base
20 fuerte, se obtiene una mezcla de azina e isohidrazona. Se prefiere efectuar el procedimiento en presencia de una base fuerte, para formar la azina, ya que ésta es la que más fácilmente se puede convertir en hidrazina. Sin embargo, la isohidrazona, o una mezcla de azina e isohidrazona, se pueden convertir también
25 en hidrazina.

 Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar azinas y/o isohidrazona, el cual comprende, como primera operación, hacer reaccionar cloro y amoníaco gaseoso, para formar cloramina, y después como segunda operación,
30

325673



hacer reaccionar la cloramina con amoniaco acuoso y, un compuesto de carbonilo, convenientemente en presencia de una base fuerte.

5 El procedimiento de la presente invención se puede efectuar en dos etapas que son físicamente independientes, o, como alternativa, las dos operaciones pueden ser reacciones - en secuencia, en el mismo reactor, siendo el procedimiento - esencialmente un procedimiento de una sola etapa, aunque implicando las dos operaciones independientes. Así, por ejemplo, en el procedimiento en dos etapas, el cloro y el amoniaco se pueden hacer reaccionar en un recipiente, para formar - 10 cloramina, y la cloramina formada se puede llevar a un segundo recipiente que contiene el compuesto de carbonilo y, si se desea, la base fuerte. Por otra parte, en el procedimiento en una sola etapa, el cloro y el amoniaco se pueden introducir, - 15 por unos medios que proporcionen buen mezclado, directamente en el reactor que contiene el amoniaco acuoso y el compuesto de carbonilo y, si se desea, la base fuerte. En este caso, la cloramina se forma in situ, en el punto de contacto de las toberas, y luego reacciona con el compuesto de carbonilo. El - 20 cloro y el amoniaco se introducen convenientemente por toberas adyacentes, y muy ventajosamente por toberas gemelas concéntricas, mezclándose el cloro y el amoniaco en el punto de descarga de las toberas en el reactor. Como alternativa, el cloro - 25 y el amoniaco gaseosos se pueden mezclar en el tubo que conduce al reactor, acabando convenientemente tal tubo en un disco de vidrio sinterizado, para perfeccionar las características de mezclado.

30 Cuando la cloramina se forma en una etapa independiente, en el procedimiento en dos etapas, para obtener gran -

325673



des rendimientos es necesario usar un exceso de amoniaco gaseoso, en relación con el cloro. La relación molar entre amoniaco gaseoso y cloro puede ser, por ejemplo, de 10:1 a 50:1, y preferiblemente es de 20:1 a 30:1.

5 Por otra parte, cuando el procedimiento se efectúa como procedimiento de una sola etapa, aunque si se desea se pueden usar las mismas relaciones, la relación entre amoniaco gaseoso y cloro puede ser mucho menor, y se obtienen rendimientos muy altos aún cuando la relación entre amoniaco gaseoso y cloro se reduzca a la relación estequiométrica de 2:1. De hecho, es ventajoso usar la cantidad estequiométrica de amoniaco gaseoso para la formación de cloramina, ya que ello elimina la necesidad de recircular amoniaco gaseoso. Esto es particularmente conveniente, ya que el amoniaco gaseoso arrastra cloruro amónico, que es muy corrosivo, y que también provoca la obturación de las toberas de la cloramina.

15 La cantidad de amoniaco acuoso usado en la segunda etapa del procedimiento, necesaria para obtener los rendimientos óptimos, depende en cierto grado del exceso de amoniaco asociado con la cloramina. La relación molar entre amoniaco total (es decir, gaseoso más acuoso) y cloro debe estar comprendida entre 5:1 y 50:1, preferiblemente entre 10:1 y 25:1.

25 Según una realización preferida de la invención, el procedimiento se efectúa en presencia de una base fuerte, para producir la azina sin isohidrazona. Aunque la isohidrazona, e igualmente las mezclas de isohidrazona y azina, se pueden convertir en hidrazina y sus sales, el aislamiento y conversión de la azina es mucho más sencillo. La cantidad de base fuerte usada para obtener la formación sustancialmente



325673

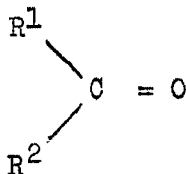
total de azina es de al menos 2 moles por mol de cloramina; se usan preferiblemente de 2 a 3 moles de base fuerte.

5 La cloramina es fácilmente descompuesta por la base fuerte, y, para obtener los máximos rendimientos de azina, se ha hallado que es esencial controlar muy cuidadosamente la adición de la base fuerte. Preferiblemente, la base fuerte se introduce en la reacción justo con la cloramina. Esto se puede hacer introduciendo, con dosificación exacta, una solución de concentración conocida, pero un método más sencillo consiste en
10 controlar el pH de la solución de reacción. Desde luego, los valores reales del pH dependerán de la concentración de reaccionantes y de la temperatura, pero, en los intervalos preferidos especificados, se ha hallado que un intervalo de pH de aproximadamente 12,8 a 13,5 suprimirá la formación de isohidrazona,
15 y dará grandes rendimientos de azina.

Como base, se prefiere usar un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido potásico o hidróxido sódico. Se pueden usar otras bases, tal como hidróxido cálcico, bases cuaternarias tales como resinas intercambiadoras de aniones, hidróxido de tetrametilamonio, e hidróxido de benciltri metilamonio, y similares.
20 res. En vista del coste, generalmente será más adecuado usar hidróxido sódico.

El compuesto de carbonilo que se usa en la presente invención puede ser una cetona o un aldehído, de fórmula:

25



30 donde R¹ es hidrógeno o alcoholilo, preferiblemente que contenga -

325673

24 MAR



de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo o butilo; R^2 es alcoholilo, preferiblemente que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo, o un anillo tal como, por ejemplo, fenilo; o donde R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono del grupo carbonilo, forman un anillo cicloalifático. Son ejemplos de compuestos de carbonilo adecuados el acetaldehído, propionaldehído, metilisobutilcetona, dietilcetona, benzaldehído y ciclohexanona. Preferiblemente, el compuesto de carbonilo es acetona o metiletilcetona,

Preferiblemente se usan al menos 2 moles, por ejemplo de 2 a 6 moles de compuesto de carbonilo, por mol de hidrazina formada; convenientemente se usan de 2 a 3 moles de compuesto de carbonilo.

En la modificación del procedimiento en la que existen condiciones alcalinas durante la reacción, es conveniente, en algunos casos, introducir el compuesto de carbonilo en el procedimiento al mismo tiempo que la cloramina, para hacer mínima la pérdida de compuestos de carbonilo por condensación.

Cada una de las operaciones del procedimiento de la presente invención se puede efectuar a presión atmosférica o a presiones elevadas. Si se usan presiones superatmosféricas, la presión no es mayor, preferiblemente, que 20 atm. por encima de la presión atmosférica.

La temperatura a que se efectúa cada una de las operaciones del presente procedimiento no es crítica, y puede ser, por ejemplo, cualquier temperatura entre 0°C, o menos, y el punto de ebullición del compuesto de carbonilo a la presión empleada. Cuando el procedimiento se efectúa en ausencia de la base suficiente para producir azina sin isohidrazona, lo más conveniente,

por lo general, es efectuar ambas etapas del procedimiento a temperatura comprendida entre 25 y 45°C. Cuando el procedimiento se efectúa en presencia de la base suficiente para producir azina principal o exclusivamente, la reacción más lenta es la formación de azina a partir de hidrazona, y la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, de forma que se prefieren las temperaturas más altas, por ejemplo de 40 a 55°C.

La reacción se puede efectuar de forma continua o discontinua.

En la segunda operación del procedimiento se puede usar un agente tal como gelatina o ácido etiléndiaminotetraacético, para enmascarar cualquier ión que pueda interferir con la reacción, aunque esto no es esencial. Si se desea, el cloro se puede diluir con un gas inerte tal como nitrógeno, pero ello no es esencial, ya que la reacción no es enérgica ni siquiera con cloro sin diluir.

La azina sustancialmente exenta de isohidrazona, que se forma por la realización de la presente invención que implica el uso de una base fuerte, se puede convertir fácilmente en hidrato de hidrazina o sales de hidrazina, por tratamiento con un ácido tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o se pueden convertir directamente en hidrato de hidrazina, por ejemplo por destilación, convenientemente bajo presión. Esta realización de la invención, en consecuencia, proporciona un método muy eficaz y económico para preparar hidrazina, ya que el otro producto de hidrólisis es el compuesto de carbonilo, que se puede recircular al procedimiento.

La isohidrazona, o mezcla de azina e isohidrazona, obtenida por el procedimiento de la invención cuando se efectúa



325673

24



5 en ausencia de la cantidad suficiente de base fuerte, se puede -
convertir también en sales de hidrazina, tal como sulfato de -
hidrazina, por hidrólisis con un ácido fuerte. El hidrato de -
hidrazina se puede obtener por tratamiento de la sal de hidra-
zina. La azina e isohidrazona se pueden convertir también en -
hidrato de hidrazina por tratamiento con resinas intercambia -
doras de cationes.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar el
procedimiento de la presente invención.

10

Ejemplo 1.

15 Se mezcló continuamente cloro (0,2 moles/hora) con -
amoníaco gaseoso (5 moles/hora), en una tobera gemela de flui -
dos. Después de un corto tiempo de permanencia, los gases se -
hicieron pasar durante 1 hora por una mezcla de reacción agita -
da, a 25°C, que contenía metiletilcetona (0,6 moles), hidróxi -
do amónico saturado (400 ml) y gelatina (1 ml. de solución al -
1%), a la cual se añadió hidróxido sódico (solución acuosa al -
30%), a 0,4 moles/hora. El rendimiento de metiletilcetazina fué
20 del 95%.

La metiletilcetazina se destiló de la solución acuosa
de reacción, se disolvió en agua, y se introdujo en una columna
de destilación a presión, y se destiló a 180°C. bajo presión de
25 12,3 atm. La metiletilcetona se recuperó por la parte superior -
de la columna, y por la parte inferior de la columna se rocupe -
ró hidrato de hidrazina exento de cetona.

Ejemplo 2

30 Se mezcló continuamente cloro (0,2 moles/hora) con -
amoníaco gaseoso (0,4 moles/hora), en una tobera gemela de fluí-

325673



dos se dispuso con toberas dispuestas concéntricamente, suministrándose amoníaco por la tobera concéntrica exterior y cloro por la tobera concéntrica interior. El líquido de reacción -
consistió en acetona (0,6 moles), hidróxido amónico saturado -
5 (500 ml) y gelatina (1 ml. de solución al 1%), al que se añadió hidróxido sódico (solución acuosa al 30%) a 0,4 moles/hora. Después de 1 hora, el rendimiento de acetazina fué del 96%.

Se añadió ácido sulfúrico al producto de reacción, de forma que el pH final fué de 1 a 2; la solución se enfrió, -
10 y el sulfato de monohidrazina precipitado se separó por filtración.

Ejemplo 3

Se mezcló continuamente cloro (0,2 moles/hora) con
15 amoníaco gaseoso (0,4 moles/horas) en una tobera gemela de fluidos. La tobera gemela de fluidos se dispuso con toberas -
dispuestas concéntricamente, suministrándose amoníaco por la -
tobera concéntrica exterior y cloro por la tobera concéntrica interior. La tobera gemela de fluidos se sumergió en el líquido de reacción, que contenía metiletilcetona (0,4 moles), -
20 hidróxido amónico saturado (500 ml) y gelatina (1 ml. de solución al 1%) a 45°C, y al cual se añadió hidróxido sódico -
(solución acuosa al 30%), dosificándolo en tal cantidad que se mantuviera el pH a 13,0. La velocidad de adición de hidróxido -
25 sódico fué equivalente a 0,4 moles/hora.

Después de 1 hora, el rendimiento de metiletilcetazina fué del 95%.

Ejemplo 4

30 Se mezcló continuamente cloro (0,2 moles/hora) con -

325673

24



5 con amoniaco gaseoso (0,4 moles/hora), en una tobera gemela de fluidos sumergida en el líquido de reacción, a 35°C. El líquido de reacción consistió en metiletilcetona (0,4 moles), hidróxido amónico saturado (500 ml) y gelatina (1 ml. de solución al 1%), y al cual se añadió hidróxido sódico en tal cantidad que se mantuviera el pH de la solución de reacción a 12,5. La cantidad de hidróxido sódico añadido de esta forma correspondió a 0,38 moles/hora.

10 Después de 1 hora, el rendimiento de metiletilcetazina fué de 89%, y el rendimiento de la isohidrazona de metiletilcetona fué de 8%.

Ejemplo 5

15 Se mezcló continuamente cloro (0,2 moles/hora) con amoniaco gaseoso (0,4 moles/hora), en una tobera gemela de fluidos sumergida en el líquido de reacción, a 35°C. El líquido de reacción consistía en metiletilcetona (0,4 moles), hidróxido amónico saturado (500 ml) y gelatina (1 ml. de solución al 1%). Después de 1 hora, el rendimiento de hidrazina fué del 97%, como mezcla de 30% de azina y 70% de isohidrazona.

20 El producto de reacción se extrajo con metiletilcetona, en un extractor líquido/líquido; se separó la fase orgánica, y se liberó de amoniaco por desgasificación bajo presión reducida. La solución resultante se mezcló con un volumen igual de agua, y la solución se llevó a la temperatura de ebullición con la resina de poliestireno sulfonado, reticulada con divinilbenceno, disponible
25 en el comercio con el nombre de Zeo Karb 225, en cantidad que comprendía 40 partes por mol de hidrazina, y luego se enfrió. La resina se separó por filtración, se lavó con agua, y la hidrazina se eluyó con amoniaco acuoso, en forma de solución acuosa de hidrato
30 de hidrazina.

24 MAY



325673

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada -
en Gran Bretaña el 20 de Abril de 1.965, bajo el número --
16666/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la preparación de azinas
y/o isohidrazonas que comprende, como primera operación hacer
reaccionar cloro y amoníaco gaseoso para formar cloramina y -
después, como segunda operación, hacer reaccionar la clorami-
na con amoníaco acuoso y un compuesto de carbonilo.

20 2.- Un procedimiento según se reivindica en el -
punto 1, en el cual las dos operaciones se llevan a cabo como
dos etapas físicamente independientes.

3.- Un procedimiento según se reivindica en el -
punto 2, en el cual la relación molar entre amoníaco gaseoso -
y cloro, en la primera operación, es del orden de 10:1 a 50:1.

25 4.- Un procedimiento según se reivindica en el -
punto 3, en el cual la relación molar entre amoníaco gaseoso -
y cloro, en la primera operación, es del orden de 20:1 a 30:1.

5.- Un procedimiento según se reivindica en el -
punto 1, en el cual las dos operaciones se producen en el mis-
mo reactor.

30 6.- Un procedimiento según se reivindica en el -

325673



punto 5, en el cual el cloro y amoníaco gaseoso reaccionan -
para formar cloramina en el punto de entrada al reactor, -
donde se realiza la segunda operación.

5 7.- Un procedimiento según se reivindica en el pun-
to 6, en el cual el cloro y amoníaco gaseoso se introducen -
a través de toberas gemelas concéntricas.

8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquie-
ra de los puntos 5-7 en el cual, la relación molar entre amo-
niaco y cloro en la primera operación es del orden de 2:1 a -
10 50:1.

9.- Un procedimiento según se reivindica en el punto -
8, en el cual la relación molar entre amoníaco y cloro en la -
primera operación es de 2:1.

15 10.- Un procedimiento según se reivindica en cualquie-
ra de los puntos precedentes, en el cual, en la reacción la -
relación molar entre el amoníaco empleado en la primera ope-
ración juntamente con el amoníaco empleado en la segunda ope-
ración, y el cloro, es del orden de 5:1 a 50:1.

20 11.- Un procedimiento según se reivindica en el punto
10, en el cual la relación molar entre amoníaco empleado en -
la primera operación juntamente con el amoníaco empleado en -
la segunda operación, y el cloro, es del orden de 10:1 a 25:1.

25 12.- Un procedimiento según se reivindica en cualquie-
ra de los puntos precedentes, en el cual la segunda operación
del proceso se desarrolla en ausencia de una base fuerte, o -
en presencia de una base fuerte en cantidad inferior a 2 moles
por mol de cloramina, lo que conduce a la formación de isohi-
drazona, o una mezcla de azina e isohidrazona.

30 13.- Un procedimiento según se reivindica en cual -
quiera de los puntos precedentes 2 - 11, en el cual la segun-

325673



da operación del proceso se realiza en presencia de una base lo suficiente fuerte para conducir a la formación de azina - solamente.

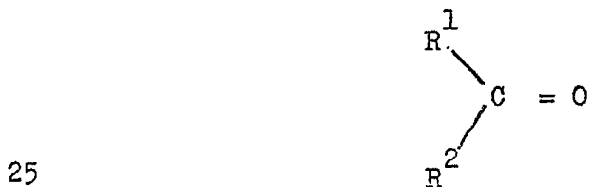
5 14.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 13, en el cual la segunda operación del proceso se realiza en presencia de 2 a 3 moles de base fuerte por mol de cloramina.

10 15.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 13-14, en el cual la base fuerte se añade a la segunda operación del proceso juntamente con la cloramina.

15 16.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 15, en el cual el pH del líquido de reacción en la segunda operación del proceso se mantiene en el orden de 12,8 a 13,5.

17.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 12-16, en el cual la base fuerte es un hidróxido de metal alcalino.

20 18.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el compuesto de carbonilo es una cetona o un aldehído de fórmula:



en la cual R^1 es hidrógeno o alcoholilo y R^2 es alcoholilo o arilo, o en la cual R^1 y R^2 juntos forman un anillo cicloalifático.

30 19.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 18, en el cual el compuesto de carbonilo es acetona o metil-etilcetona.

325673

24



20.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual se emplean al menos 2 moles de compuesto de carbonilo por mol de hidrazina formada.

5 21.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 20, en el cual se emplean de 2 a 3 moles de compuesto de carbonilo por mol de hidrazina formada.

22.- Un procedimiento para preparar hidrazina, hidreto de hidrazina o sales de hidrazina, que comprende hidrolizar azinas y/o isohidrazonas.

10 23.- Un procedimiento para la preparación de azinas y/o isohidrazonas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 MAY. 1966

Alberto de Elzaburu
For Paten