

325830



22

P.- 31.800

17.161/65 AJA

325830

22 ABR 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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:

"PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE AZINAS"

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la manufactura de azinas, que son útiles en la manufactura de hidrazina y sus sales.

La síntesis Raschig para la manufactura de hidrazina es bien conocida, y todavía ampliamente usada. La síntesis se basa en la reacción de hipoclorito sódico acuoso con amoníaco, para formar cloramina, que luego se hace reaccionar con exceso de amoníaco, para formar hidrazina.

5

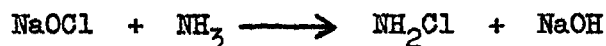
BAD ORIGINAL



Es difícil obtener grandes rendimientos por este procedimiento, debido a las reacciones secundarias que tienen lugar, la más importante de las cuales es la reacción de la cloramina e hidrazina, para formar cloruro amónico y nitrógeno. Un método que se ha propuesto para superar esta dificultad es proteger la hidrazina efectuando la reacción en presencia de un compuesto de carbonilo. Sin embargo, este procedimiento no está exento de dificultades, y para obtener los rendimientos óptimos es esencial controlar la temperatura de reacción dentro de límites estrechos. Además, se necesita una agitación intensa, y el procedimiento no se puede efectuar fácilmente de forma continua, sin reducción del rendimiento.

Se ha descubierto ahora que estas dificultades se pueden superar efectuando la reacción en dos operaciones independientes, comprendiendo la primera operación la reacción de hipoclorito acuoso con amoníaco acuoso, para formar cloramina, y comprendiendo la segunda operación la reacción de la cloramina con amoníaco, en presencia de un compuesto de carbonilo. El producto de estas reacciones es la azina correspondiente al compuesto de carbonilo usado. Se pueden obtener fácilmente rendimientos de 95 a 98%, en operación tanto discontinua como continua.

En la primera operación del procedimiento tiene lugar una sola reacción que, basada en el hipoclorito sódico para mayor sencillez, se puede representar así:



En la segunda operación del procedimiento tienen lugar tres reacciones en secuencia, que se indican a conti-

325830

22 AB



nuación, para mayor conveniencia, usando metiletilcetona como compuesto de carbonilo, es decir:





Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la manufactura de azinas, que comprende una primera operación en la que se hace reaccionar hipoclorito acuoso con amoniaco acuoso, en ausencia de  
5 compuestos de carbonilo, para formar cloramina, y una segunda operación en la que la cloramina formada se hace reaccionar con un compuesto de carbonilo y amoniaco acuoso, para formar la azina.

El hipoclorito acuoso puede ser cualquier sal  
10 hipoclorito, tal como hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, hipoclorito cálcico, y similares. Para mayor conveniencia y baratura es hipoclorito sódico ( $\text{NaOCl}$ ), de cuyas soluciones acuosas se dispone en el comercio bajo el nombre común de "blanqueadores".

15 Para mayor sencillez, la siguiente descripción detallada se refiere al uso de blanqueador (hipoclorito sódico), y las concentraciones y relaciones se basan en la cantidad de hipoclorito sódico presente en la solución acuosa de blanqueador.

20 En la primera operación de la reacción se puede preparar cuantitativamente cloramina, a partir de blanqueador y amoniaco de diversas concentraciones. El rendimiento depende de las concentraciones usadas, así como de la temperatura, la relación en moles entre amoniaco y  
25 blanqueador, y el tiempo de contacto. La concentración del blanqueador está comprendida convenientemente entre 1 y 30% en peso, y preferiblemente entre 4 y 9% en peso. La concentración del amoniaco acuoso puede ser de 1 a 50% en peso, y preferiblemente es de 8 a 35% en peso. Cuando  
30 se usan las soluciones más concentradas de blanqueador,

325830<sup>22</sup> AB



se prefiere usar las soluciones más diluidas de amoniaco, o mayores volúmenes de la solución de amoniaco, para asegurar una dilución adecuada. La relación molar entre amoniaco y blanqueador puede ser de 1:1 a 30:1 e incluso mayor, aunque por razones económicas se deseará evitar cualquier exceso innecesario de amoniaco. Aunque la temperatura no es muy crítica, la temperatura necesaria para obtener los resultados óptimos está relacionada con las concentraciones de blanqueador y amoniaco; en general, la reacción puede transcurrir a temperaturas de 0°C a la temperatura ambiente. Sin embargo, con concentraciones de blanqueador mayores del 6% se prefiere trabajar a menores temperaturas (por ejemplo de aproximadamente 0°C) y/o con mayores relaciones amoniaco/blanqueador.

Unicamente a título de ejemplo, se mostrará a continuación el efecto de la variación de estas condiciones en la primera operación del procedimiento. Las concentraciones indicadas son en peso. Así, con blanqueador de concentración de 3 a 5%, y amoniaco de concentración de 4 a 10%, en relación molar entre amoniaco y blanqueador de 2:1, se obtienen rendimientos cuantitativos de cloramina a temperatura ambiente. Cuando se usa blanqueador de concentración de 6 a 10% y amoniaco de concentración de 15 a 25%, se pueden obtener rendimientos cuantitativos a 0°C con relaciones molares entre amoniaco y blanqueador de 1:1, pero a temperatura ambiente la relación molar entre amoniaco y blanqueador ha de ser aumentada, por ejemplo a 15:1, si se desea obtener un rendimiento cuantitativo. Cuando se usa blanqueador de concentración del 15% y amoniaco de concentración de 15 a 25%, los rendimientos



cuantitativos a O<sub>2</sub>C se obtienen con relación molar de amoniac  
a blanqueador igual a 20:1. Cuando se usa blanqueador de concentraci  
del 9% y amoniaco de concentraci  
del 35%, los rendimientos cuantitativos a O<sub>2</sub>C se obtienen  
5 con relaciones molares de amoniaco a blanqueador iguales  
a 10:1. Cuando se usa blanqueador de concentraci  
del 4% y amoniaco de concentraci  
del 8%, los rendimientos cuan  
titativos a temperatura ambiente se obtienen con relacio  
nes amoniaco a blanqueador iguales a 2:1; sin embargo, si  
10 la concentraci  
de amoniaco se aumenta al 30%, con blan  
queador al 4%, a temperatura ambiente se necesita una re  
laci  
n molar de 20:1 para obtener rendimientos cuantitati  
vos.

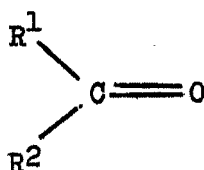
La investigaci  
n sobre la formaci  
n de la clora  
15 mina muestra que es virtualmente instantnea, incluso a  
las menores temperaturas. Sin embargo, la descomposici  
n aparece con bastante rapidez, especialmente con las solu  
ciones de cloramina ms concentradas, y, por tanto, es im  
portante introducir la soluci  
n de cloramina en la segun  
20 da operaci  
n lo ms rpidamente posible, y por ejemplo  
dentro de 1 min, y preferiblemente dentro de 10 seg. Evi  
dentemente, el tiempo de residencia depender de los cau  
dales, etc, pero se ha de ajustar de forma que permita la  
total formaci  
n de la cloramina, pero que no permita que  
25 tenga lugar su descomposici  
n.

En la segunda operaci  
n de la reacci  
n, para  
obtener grandes rendimientos de la azina, la relaci  
n mo  
lar total entre amoniaco y blanqueador (es decir, amonia  
co de la primera y segunda operaci  
n) debe estar compren  
30 dida aproximadamente entre 10:1 y 100:1, y preferiblemen



te entre 15:1 y 25:1. Así, puede ser necesario añadir más amoniaco a la segunda operación, según la cantidad usada en la formación de la cloramina.

5 Los compuestos de carbonilo usados en la segunda operación pueden ser una cetona o aldehído de fórmula:



10

donde  $R^1$  es hidrógeno o alcoholo, preferiblemente que con- tenga de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo o butilo;  $R^2$  es alcoholo, preferiblemente que con- tenga de 1 a 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo, arilo tal como 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, pro- pionaldehído, metilisobutilcetona, dietilcetona, benzalde- hído y ciclohexanona. Preferiblemente, el compuesto de 20 carbonilo es acetona o metiletilcetona.

Preferiblemente se usan al menos 2 moles, por ejemplo de 2 a 3 moles, de compuestos de carbonilo por mol de hidrazina formada. Si se desea se pueden usar cantida- des mayores que estas, pero ello sería innecesariamente 25 caro.

La segunda operación se puede efectuar a tempe- raturas de hasta el punto de ebullición de la cetona a la presión empleada, y se efectúa convenientemente a una tem- peratura mayor de 30°C, por ejemplo de 30 a 55°C o más. 30

325830

22 AB



En esta segunda operación, las reacciones que forman la hidrazina e hidrazona son rápidas, y se completan en los 30 seg a temperaturas de 35°C o mayores. Sin embargo, la velocidad de conversión de hidrazona en azina es más lenta, pero aumenta con la temperatura, y por tanto se prefieren las temperaturas mayores, por ejemplo de 40 a 55°C. Por tanto, el tiempo de residencia necesario para la conversión depende de la temperatura, y se debe usar un tiempo de residencia adecuado para la conversión total. Por ejemplo, con temperaturas de 35°C es adecuado un tiempo de residencia de 12 min; con temperaturas de 55°C es adecuado un tiempo de residencia de 6 min.

Cada una de las operaciones del procedimiento se puede efectuar a presión atmosférica o a presiones elevadas. Si se usan presiones superatmosféricas, la presión, convenientemente, no es mayor de 20 atm por encima de la presión atmosférica. Cuando se usan temperaturas mayores de 50°C se necesita presión para mantener al amoníaco en solución.

Se puede usar un agente tal como gelatina o ácido etiléndiaminotetraacético, para enmascarar cualquier ión que interfiera con la segunda operación de la reacción, aunque ello no es esencial.

El procedimiento se puede efectuar de forma discontinua o continua. Incluso para el funcionamiento discontinuo, es conveniente que el amoníaco y el hipoclorito sódico reaccionen continuamente, y se añadan continuamente al reactor en el que se efectúa la segunda operación. Para mayor conveniencia, la cloramina se añade continuamente, con pequeña velocidad de adición.

Una característica preferida del procedimiento es que éste se efectúa continuamente. En tal procedimiento continuo, es conveniente que tanto la cloramina formada en la primera operación, como el compuesto de carbonilo usado en la segunda operación, se introduzcan continuamente en el reactor de la segunda operación, con o sin introducción de más amoníaco.

El aparato empleado puede ser de diversos diseños. La primera operación del procedimiento se efectúa convenientemente en un tubo en Y, introduciéndose el amoníaco y el blanqueador por las dos ramas del tubo, y mezclando en el punto de interconexión, saliendo la cloramina formada por la otra rama del tubo en Y. Las dimensiones del tubo en Y se ajustan de forma que den el tiempo de residencia deseado (generalmente de aproximadamente 1 seg) con los caudales empleados. La cloramina formada se puede introducir continuamente en un reactor en forma de depósito, junto con el compuesto de carbonilo adecuado, o bien, si se desea, a una serie de reactores en forma de depósito, retirándose continuamente el producto del reactor.

Como alternativa, la reacción se puede efectuar en un reactor tubular, en cuya primera parte se introduce hipoclorito sódico acuoso y amoníaco acuoso, y en cuya segunda parte se introduce el compuesto de carbonilo, con o sin introducción de más amoníaco, en el punto correspondiente a la terminación de la formación de la cloramina. Esto estará relacionado con los caudales, etc, y en general corresponderá a un tiempo de contacto de aproximadamente 1,5 seg en la primera operación. Para mayor conve-



325830

niencia, la segunda parte del reactor tubular está encami-  
sada, de forma que la segunda operación se pueda efectuar  
a mayor temperatura que la primera operación.

5 La azina que se forma por el procedimiento de  
la presente invención se puede convertir fácilmente en hi-  
drazina, hidrato de hidrazina o sales de hidrazina, por  
hidrólisis. Así, las azinas se pueden convertir fácilmen-  
te en sales de hidrazina por tratamiento con un ácido tal  
como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o se pueden con-  
10 vertir directamente en hidrato de hidrazina, por ejemplo  
por destilación, convenientemente bajo presión, o se pue-  
den convertir por tratamiento con resinas intercambiado-  
ras de cationes. Por tanto, la invención proporciona un  
método muy eficaz y económico para preparar hidrazina,  
15 hidrato de hidrazina y sales de hidrazina.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilus-  
trar el procedimiento de la presente invención. Los tan-  
tos por ciento son el peso.

#### Ejemplo 1

20

Un hipoclorito sódico acuoso, de concentración  
igual al 5,4%, se mezcló continuamente a temperatura am-  
biente, en un tubo en Y de 1 mm de diámetro interior, con  
amoníaco acuoso a concentración del 20%, siendo igual a  
25 1:20 la relación molar entre hipoclorito sódico y amonia-  
co, y siendo el tiempo de contacto igual a 1,5 seg. El  
producto se hizo pasar, con caudal de 0,5 moles/hora de  
cloramina, a un reactor con agitación, que contenía aceto-  
na y amoníaco acuoso (concentración del 20%), manteniénd-  
30 se la temperatura a 35°C. Las relaciones molares entre

325830



acetona e hipoclorito, y entre amoniaco global e hipoclorito, fueron de 2,5:1 y 25:1, respectivamente. Se obtuvo acetazina con rendimiento del 97%.

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

### Ejemplo 2

10 Un hipoclorito sódico acuoso, de concentración igual al 8%, se mezcló continuamente, a temperatura ambiente, en un tubo en Y de 1 mm de diámetro interior, con amoniaco acuoso a concentración del 25%, siendo igual a 1:20 la relación molar entre hipoclorito sódico y amoniaco, y siendo el tiempo de contacto igual a 1,5 seg. El  
15 producto se hizo pasar, con caudal de 0,3 moles/hora de cloramina, a un reactor provisto de agitación, que contenía metiletilcetona, amoniaco acuoso y solución de gelatina, a 35°C. Las relaciones molares entre cetona e hipoclorito, y entre amoniaco global e hipoclorito, fueron de  
20 de 3:1 y 25:1, respectivamente. Se obtuvo metiletilcetazina con rendimiento del 96%.

25 La metiletilcetazina se separó por destilación 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 10,2 atm. La metiletilcetona se recuperó por la parte superior de la columna, y el hidrato de hidrazina, exento de cetona, se recuperó por la parte inferior de la columna.

325830

27 AB



Ejemplo 3

Un hipoclorito sódico acuoso, de concentración igual al 8%, se mezcló continuamente, a temperatura ambiente, en un tubo en Y de 1 mm de diámetro interior, con una solución acuosa de amoniaco al 20%, en relación molar de 1:20, siendo el tiempo de contacto igual a 1,5 seg. La solución de cloramina resultante se añadió al reactor enérgicamente agitado, provisto de rebosadero, con caudal de 0,3 moles/hora. Se añadió continuamente al recipiente metiletilcetona, en cantidad de 0,6 moles/hora, por una tubería adyacente al tubo en Y. La temperatura del reactor agitado se mantuvo entre 50 y 55°C. Se obtuvo metiletilcetazina con rendimiento del 95%.

El producto de reacción se extrajo con metiletilcetona en un extractor líquido/líquido; la fase orgánica se separó y se liberó de amoniaco, por desgasificación a presión reducida. La solución resultante se mezcló con un volumen igual de agua, y se llevó hasta la temperatura de ebullición, con una resina de poliestireno sulfonado, reticulado con divinilbenceno, de la que se dispone comercialmente con el nombre de Zeo-karb-225, en cantidad de 40 partes por mol de hidrazina, y luego se enfrió. La resina se separó por filtración, se lavó con agua, y se eluyó la hidrazina con amoniaco acuoso, en forma de solución acuosa de hidrato de hidrazina.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 23 de Abril de 1.965, bajo el número 17.161/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

325830-22 ABP



N O T A

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:

- 5                   1.- Procedimiento para la manufactura de azinas, que comprende una primera operación en la que se hace reaccionar hipoclorito con amoniaco acuoso, en ausencia de compuestos de carbonilo, para formar cloramina, y una segunda operación en la que la cloramina formada se hace
- 10 reaccionar con un compuesto de carbonilo y amoniaco acuoso, para formar la azina del compuesto de carbonilo usado.
- 2.- Procedimiento según el punto 1, en el que el hipoclorito es un blanqueador.
- 15                   3.- Procedimiento según el punto 2, en el que, en la primera operación del procedimiento, la concentración del blanqueador está comprendida entre 1 y 30% en peso.
- 4.- Procedimiento según el punto 3, en el que,
- 20 en la primera operación del procedimiento, la concentración del blanqueador está comprendida entre 4 y 9% en peso.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que, en la primera operación del
- 25 procedimiento, la concentración de amoniaco en el amonia-



co acuoso está comprendida entre 1 y 50% en peso.

5 6.- Procedimiento según el punto 5, en el que, en la primera operación del procedimiento, la concentración de amoníaco en el amoníaco acuoso está comprendida entre 8 y 35% en peso.

7.- Procedimiento según cualquiera de los anteriores puntos 2 a 6, en el que, en la primera operación del procedimiento, la relación molar entre amoníaco y blanqueador está comprendida entre 1:1 y 30:1.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que la primera operación del procedimiento se efectúa a temperatura comprendida entre 0°C y la temperatura ambiente.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de los anteriores puntos 2 a 8, en el que, con concentraciones de blanqueador mayores del 6%, la primera operación se efectúa a aproximadamente 0°C.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que la cloramina formada en la primera operación se introduce lo más rápidamente posible en la segunda operación del procedimiento.

25 11.- Procedimiento según cualquiera de los anteriores puntos 2 a 10, en el que, en la segunda operación del procedimiento, la relación molar total entre el amoníaco usado en la primera y segunda operaciones y el blanqueador está comprendida entre 10:1 y 100:1.

30 12.- Procedimiento según el punto 11, en el que, en la segunda operación del procedimiento, la relación molar total entre el amoníaco usado en la primera y segunda operaciones y el blanqueador está comprendida entre

325830

22A



15:1 y 25:1.

13.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que la segunda operación del procedimiento se efectúa a temperatura mayor de 30°C.

5 14.- Procedimiento según el punto 13, en el que la segunda operación del procedimiento se efectúa a temperatura comprendida entre 40 y 55°C.

16 15.- Procedimiento según cualquiera de los anteriores puntos 2 a 14, en el que, en la primera operación, el amoniaco y blanqueador se hacen reaccionar continuamente, y la cloramina formada se añade continuamente a la segunda operación del procedimiento.

15 16.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que tanto la primera como la segunda operación se efectúan como procedimiento continuo.

20 17.- Procedimiento según el punto 16, en el que la cloramina formada en la primera operación del procedimiento, y el compuesto de carbonilo, con o sin amoniaco adicional, se introducen continuamente en la zona de reacción para la segunda operación del procedimiento.

18.- Procedimiento según cualquiera de los anteriores puntos 2 a 17, en el que, en la primera operación del procedimiento, el blanqueador y el amoniaco se hacen reaccionar entre sí en un tubo en Y.

25 19.- Procedimiento para la manufactura de azinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

325830

22 ABR



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

Madrid, 22 ABR 1964

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

G.D.S.