

331085

P.- 32.960

38884/65 AJA



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de FISONS INDUSTRIAL CHEMICALS LIMITED, entidad británica, establecida en Willows Works, Derby Road, Loughborough, Leicestershire, Inglaterra, por:

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

La presente invención se refiere a procedimientos mejorados para la manufactura de azinas e isohidrazonas que se pueden convertir a hidrazinas hidrato de hidrazina o sales de hidrazina.

5 La manufactura de azinas e isohidrazonas se basa en la reacción de cloramina y amoníaco, con compuesto de carbonilo en presencia o ausencia de una base fuerte. En presencia de una base fuerte, la reacción conduce a la azina, en ausencia de la base fuerte, la reacción conduce a la izohidrazona, En presencia de una base insuficientemente fuerte

10



se forma una mezcla de azina e isohidrazona. La cloramina -
usada en la reacción se puede formar "in situ" en la reacción
o se puede formar en una etapa separada. La cloramina se for-
ma por lo general por la reacción de cloro o un hipoclorito -
5 (usualmente un blanqueador) y amoníaco, en fase líquida o ga-
seosa.

Se ha encontrado ahora que se obtiene resulta-
dos mejorados y ventajas especiales llevando al cabo la -
reacción de la cloramina con el amoníaco acuoso y un com -
10 puesto carbonilo en dos o más etapas.

De acuerdo con lo anterior, la presente inven-
ción se refiere a un procedimiento para la manufactura de -
azinas y/o isohidrazonas que comprende reaccionar amoníaco -
acuoso y un compuesto de carbonilo con cloramina en una se -
15 rie de dos o más reactores dispuestos en un sistema de casca-
da. Convenientemente, el sistema comprende tres o cuatro -
reactores dispuestos en un sistema de cascada.

La reacción se puede llevar al cabo en presencia -
de una base fuerte, por ejemplo, hidróxido de sodio, ya sea -
20 añadido en el mismo o presente como resultado del uso del -
hipoclorito, en caso en el que el producto será la azina co-
rrespondiente al compuesto carbonilo usado. Cuando se desea
la formación de azina, el pH de la mezcla de reacción se man-
tendrá de preferencia entre 12.8 y 13.5. Como alternativa, la
25 reacción se puede llevar al cabo en ausencia total o ausencia
suficiente base fuerte de manera que el producto sea isohidra-
zona o una mezcla de azina o isohidrazona.

La cloramina se puede formar in situ, por ejemplo,
por la reacción de cloro y amoníaco acuoso o se puede formar
30 como una etapa separada por ejemplo por la reacción de cloro-



gaseoso y amoniaco gaseoso e hipoclorito acuoso y amoniaco -
acuoso.

La investigación de la formación de la cloramina
demuestra que es virtualmente instantánea, aún a las tempera-
5 turas más bajas. Se establece la descomposición, sin embargo -
bastante rápidamente, de especial cuando se forma en solución
acuosa (por ejemplo, con 8% de blanqueador y 20% de amoniaco,
la descomposición de cloramina se hace notable desde aproxi-
madamente 8 segundos), y, por lo tanto, es importante alimen-
10 tar la cloramina al amoniaco acuoso y al compuesto de carbonilo
y el compuesto de carbonilo lo más rápidamente posible -
en la modificación en la que la cloramina se forma en una -
etapa separada. El tiempo de residencia como es obvio depen-
derá de las velocidades de flujo, etc., pero debe ajustarse
15 para permitir la formación completa de cloraminas sin permi-
tir que ocurra la descomposición.

El uso del sistema de cascada de conformidad -
con la presente invención ofrece las ventajas de requerir -
equipo simple solamente y dar altas relaciones molares de -
20 reactantes a etapas individuales a la vez que se requiere -
relaciones molares muy bajas totales, y es igualmente sim-
ple de trabajar.

Cuando se forma la cloramina in situ, esto es -
lo más adecuado, para la reacción del cloro gaseoso con -
25 amoniaco acuoso.

Cuando la cloramina se forma en una etapa sepa-
rada esto se realiza adecuadamente por la reacción de amo-
niaco acuoso y un blanqueador (es decir, hipoclorito de so-
fio acuoso) o por la reacción de cloro gaseoso y amoniaco -
30 gaseoso. En este último caso, la reacción tiene lugar ade -



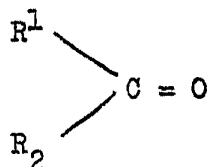
cuadramente en el punto de entrada al reactor, por ejemplo, el amoniaco gaseoso y cloro gaseoso se introducen a través de boquillas gemelas concéntricas.

5 La reacción de conformidad con la presente invención se lleva al cabo añadiendo cloramina o los reactantes para formar cloramina para cada recipiente en la serie de reactor mientras que la mayor parte y de preferencia la cantidad total de reactante de compuesto carbonilo se añade al primer reactor. El grueso del amoniaco acuoso requerido se añade de preferencia totalmente al primer reactor y solamente el amoniaco acuoso requerido para la formación de cloramina (de ser necesario) se añade a los reactores subse-

10 cuentes.

Los compuestos de carbonilos usados pueden ser una acetona o un aldehido de la fórmula:

15



20 en donde R^1 es hidrógeno o alquilo que contenga de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, metilo, etilo, propilo o butilo, R^2 es alquilo, de preferencia que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, o butilo; arilo como fenilo; o en donde R^1 o R^2 junto con el átomo de carbono del grupo carbonilo forma un anillo

25 cicloalifático. Ejemplos de compuestos a carbonilos adecuados son acetaldehido, propionaldehido, metilisobutilcetona, dietilacetona, benzaldehido y ciclohexanona. De preferencia el compuesto carbonilo será acetona o metil etil cetona. De

30 preferencia también se usarán cuando menos dos moles de com-



puesto por mol de hidrazina que se forme.

5 Puede usarse un agente como gelatina o ácido etilenodiamina tetracético como secuestrador de cualesquiera iones que puedan interferir con la reacción, si bien esto no es esencial.

10 El procedimiento de la presente invención se puede trabajar a la presión atmosférica o a presiones elevadas. Si se usan presiones superatmosféricas la presión será de preferencia de no más de 20 atmósferas sobre la presión atmosférica.

15 La temperatura a la cual se trabaja cada etapa del presente procedimiento no es crítica y puede ser por ejemplo cualquiera temperatura entre 0°C o menos y el punto de ebullición de la presión empleada del compuesto carboni-
20 lo. Cuando se traba el proceso en ausencia de base suficiente para dar azina sin isohidrazona, usualmente lo más conveniente es trabajar ambas etapas del proceso o a una temperatura a la escala de 25 a 45°C. Cuando se trabaja el proceso en presencia de base suficiente para dar la azina principal o exclusivamente, la reacción más lenta es la formación de azina de hidrazona y la escala de la reacción aumenta al
25 aumentar la temperatura, de manera que se prefieren las temperaturas más altas, por ejemplo de 40 a 45°C.

30 El efecto práctico de la presente invención se muestra en las figuras anexas 1, 2 y 3, que ilustran únicamente por vía de ejemplo, procedimientos en los que se forma la cloramina en una etapa separada del blanqueador y el amoníaco. Estas figuras muestran la reacción en la que se forma cloramina de dos moles de amoníaco y un mol de blanqueador; si se desea, sin embargo, se puede preparar la cloramina -



usando relaciones diferentes de amoniaco y blanqueador. En los procedimientos ilustrados en las figuras 1, 2 y 3, hay una relación molar de amoniaco a blanqueador de 30:1 en cada reactor. En el proceso de la etapa 2 (fig. 1) la reacción molar total de amoniaco: blanqueador es 16:1 ($28 + 2 + 2$) : (1 + 1) : en el proceso de la etapa 3 (fig. 2). la relación molar total de amoniaco: blanqueador de 11.3:1 ($28 + 2 + 2 + 2$) : (1+1+1); y en el proceso de la etapa 4 (figura 3) la relación molar total de amoniaco blanqueador de 9:1 ($28 + 2 + 2 + 2 + 2$) (1+1+1+1).

Para lograr las relaciones totales más bajas de amoniaco: blanqueador parte del producto de reacción de la etapa final puede recircularse a la etapa primera. Esta recirculación permite mantener la relación molar de las etapas individuales en un alto nivel mientras que, la relación total se mantiene abajo nivel. La relación a la cual el licor se recircula determinará la relación molar que se logra en la etapa. Por lo general es conveniente usar una concentración lo más alta posible de amoniaco en la etapa final de la reacción y en consecuencia es conveniente que la concentración del amoniaco introducido en la mezcla de amoniaco acuoso/compuesto de carbonilo sea lo más alta posible, es decir, 35% para la temperatura y presión del ambiente, si bien esto se puede aumentar al aumentar la presión.

Se forma la azina substancialmente libre de isohidrazona mediante la modalidad de la presente invención que comprende el uso de una base fuerte que puede convertirse fácilmente a hidrato de hidrazina o sales de hidrazina por hidrólisis. De este modo, las azinas acuosas pueden convertirse con facilidad a sales de hidrazina por trata -



miento con un ácido como ácido clorhídrico o ácido sulfú -
rico o se puede convertir directamente a hidrato de hidra-
zina por ejemplo por destilación adecuadamente a presión.
Esta modalidad de la invención en consecuencia proporciona
5 un método muy efectivo y económico para hacer hidrazina pue-
sto que el otro producto de la hidrólisis del compuesto car-
bonilo que se puede recircular al proceso.

La hidrazina o una mezcla de azina e isohidra-
zona obtenido por el procedimiento de esta invención lleva -
10 do al cabo una ausencia de base fuerte suficiente, se puede-
convertir también a las sales de hidrazina, por ejemplo sul-
fato de hidrazina, por hidrólisis con un ácido fuerte. El -
hidrato de hidrazina se puede obtener con tratamiento de la
sal de hidrazina. La azina y la isohidrazona pueden conver -
15 tirse también al hidrato de hidrazina por tratamiento con -
resinas de intercambio de cationes.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar-
la presente invención.

20 Ejemplo 1.

Se llevó al cabo el procedimiento de este -
ejemplo usando una disposición como la ilustrada en la fig. 4.

Usando el aparato ilustrado, se alimentaron -
30 moles por hora de amoniaco acuoso (30% peso/peso) y 7 -
25 moles por hora de metil cetil cetona al primer reactor, que
se derramó al segundo reactor que a su vez se derramó al -
tercer reactor. Cuando los tres reactores estuvieron llenos,
se alimentó un mol por hora de cloro y 50% peso/peso de -
hidróxido de sodio acuoso a cada reactor de manera que a -
30 35°C el pH de cada reactor se mantuvo entre 12.8 y 13.5. -



Los reactores agitados contenían desviadores para dar un -
buen mezclado y una dispersión eficiente del gas cloro.

Usando un tiempo de residencia de 15 minutos en cada reac-
tor y una temperatura de 35°C, el rendimiento de metil etil
5 cetona azina fué de 90%.

La relación molar total de $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$: metil etil -
cetona:NaOH fué de 1:10:2.33:2.

Ejemplo 2.

Se llevó al cabo el proceso de este ejemplo -
10 usando una disposición como la ilustrada en la fig. 5.

Usando el aparato ilustrado, se alimentaron 30 -
moles por hora de amoniaco acuoso (30% peso/peso) y 7 moles
por hora de metil etil cetona al primer reactor que se de -
rramó al segundo reactor, que a su vez se derramó al tercer
15 reactor. Cuando se hubiesen llenado los tres reactores, se
añadió 30% peso/peso de hidróxido de sodio acuoso a cada -
reactor a la escala de 2 moles por hora y al mismo tiempo -
se añadió amoniaco y cloro a través de boquillas gemelas -
concéntricas, en cada reactor, amoniaco gaseoso a la escala
20 de 1 mol por hora por la boquilla interior.

Usando una temperatura de reacción de 35°C y un
tiempo de residencia de 15 minutos en cada reactor, el ren -
dimiento de metil etil cetona azina fué de 92%.

Ejemplo 3.

25 Se generó cloramina en tres reactores separados
de tubos de forma de Y, alimentando a los tres reactores de -
tanque agitados en secuencia como se ilustra en la figura 2. -
La cloramina se formó por la reacción de 2 moles de una solu -
ción acuosa al 8% de amoniaco con un mol de solución blanqueea -
30 dora al 6% y se alimentó continuamente a cada reactor de tan -



que agitando a la escala de un mol por hora. Al mismo tiempo, se alimentó al primer reactor 6 moles por una hora de metil - etil cetona y 38 moles por hora de amoniaco acuoso al 35%. De este modo, la reacción total de amoniaco a blanqueador en cada reactor de tanque agitado fué de 40:1 y la relación total de - amoniaco a blanqueador fué de 15:1. La azina se obtuvo en un - rendimiento 96%.

Ejemplo 4.

Se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 3 con - la excepción de que se alimentó amoniaco acuoso al 35% a tra - vés de los reactores de tanque agitados a la escala de 24 mo - les por hora para dar un total de relación de amoniaco a blan - queador en cada reactor de 26:1 y una relación total de amonia - co a blanqueador de 10:1. Se obtuvo la azina en rendimiento de - 94%.

Ejemplo 5.

Se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de que se empleó en lugar de metil etil cetona acetona. La acetona azina se obtuvo con un rendimiento de 93%.

Ejemplo 6.

Se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 1, con - la excepción de que no se añadió hidróxido de sodio. El produc - to consistió de una mezcla de azina e isohidrazona de metil etil cetona. La hidrolisis de una mezcla con ácido sulfúrico diluido seguida por titulación del sulfato de hidrazina con yoduro de - potasio demostró que se había obtenido hidrazina en un rendi - miento de 92%. La adición de una muestra a una solución de yo - duro de potasio en ácido sulfúrico 2N seguido por titulación - del yodo liberado con tiosulfato de sodio demostró que había - presente 73% de la hidrazina como isohidrazona.



Ejemplo 7.

5 Se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 2, con -
la excepción de que no se añadió hidróxido de sodio. Se obtuvo -
un rendimiento de 92% y 75% de la hidrazina se encontró presen-
te como isohidrazona.

10 Esta Solicitud que corresponde a la presentada en -
Gran Bretaña el 11 de Septiembre de 1.965 núm. 38884/65 y 23 -
de Abril de 1.966, núm. 17.873/66, se acoge a los beneficios -
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1) Un procedimiento para la manufactura de azinas -
y/o isohidrazonas que comprende reaccionar amoniaco acuoso y -
un compuesto de carbonilo con cloramina en una serie de dos o
más reactores dispuestos como un sistema de cascada.

20 2). Un procedimiento como se reivindica en la reivin-
dicación 1, en el que el total de reactante de compuesto carbo-
nilo se añade solamente al primer reactor.

25 3). Un procedimiento como se reivindica en la reivin-
dicación 1, o en la cláusula 2, en donde la reacción se lleva -
al cabo en 3 ó 4 reactores dispuestos como sistema decascada.

4). Un procedimiento como se reivindica en cualquiera
de las reivindicaciones precedentes en donde la reacción se -
lleva al cabo en presencia de una base fuerte, en donde el pro-
ducto es la azina que corresponde al compuesto carbonilo usado.

30 5). El procedimiento como se reivindica en cualquiera



de las reivindicaciones precedentes 1-3 en donde la reacción -
se lleva al cabo en ausencia de una base fuerte, en donde el -
producto es isohidrazona o una mezcla de isohidrazona y azina -
correspondientes al compuesto carbonilo usado.

5 6). Un procedimiento como se reivindica en cualquiera
de las reivindicaciones precedentes en donde la cloramina se -
forma in situ en cada reactor por la reacción de cloro gaseoso-
y amoniacó gaseoso.

10 7). Un procedimiento como se reivindica en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cloramina se forma -
en una etapa separada de amoniacó acuoso y blanqueador.

8). El procedimiento como se reivindica en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cloramina se forma -
en una etapa separada de amoniacó gaseoso y cloro gaseoso.

15 9). Un procedimiento como se reivindica en la reivin-
dicación 8 en donde la formación de cloramina tiene lugar en el
punto de entrada del reactor.

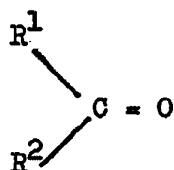
20 10). Un procedimiento como se reivindica en la rei-
vindicación 9, en donde se introduce amoniacó gaseoso y cloro -
gaseoso a través de boquillas gemelas concéntricas.

11). Un procedimiento como se reivindica en cualquier-
ra de las reivindicaciones precedentes en donde todo el amoniacó
acuoso requerido se añade al primer reactor.

25 12). Un procedimiento como se reivindica en cualquier-
ra de las reivindicaciones precedentes 1-10 en donde se añade -
solamente al amoniacó acuoso requerido para la formación de clo-
ramina (de haberla) a los reactores segundo y subsecuente y el -
resto del amoniacó acuoso se añade al primer reactor.

30 13). Un procedimiento como se reivindica en cualquier-
ra de las reivindicaciones precedentes en donde el compuesto car-

bonilo es una cetona o aldehído de la fórmula:



5 en donde R^1 es hidrógeno alquilo, R^2 es alquilo o arilo, ó R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono del grupo carbonilo forman un anillo cicloalifático.

10 14). Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 13, en donde el grupo carbonilo es acetona o metil etil cetona.

15 15). Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde se usan cuando menos dos moles de compuesto carbonilo por mol de hidrazina formada.

16). Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 14, que se lleva al cabo a temperatura de escalas de 40 a 55°C.

20 17). Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 5, que se lleva al cabo a una temperatura de la escala de 20 a 45°C.

18) Un procedimiento para la manufactura de azinas y/o isohidrazonas.

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



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

7 JUN 1967

Madrid,

P.A.
Alberto

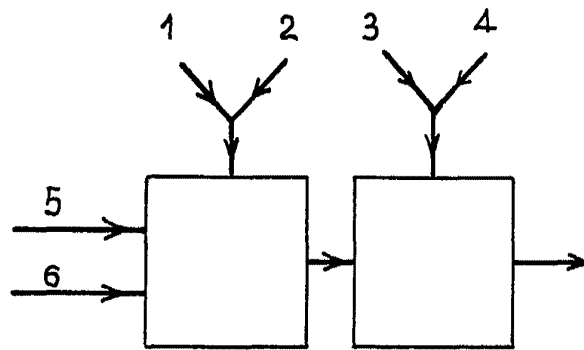


Fig: 1

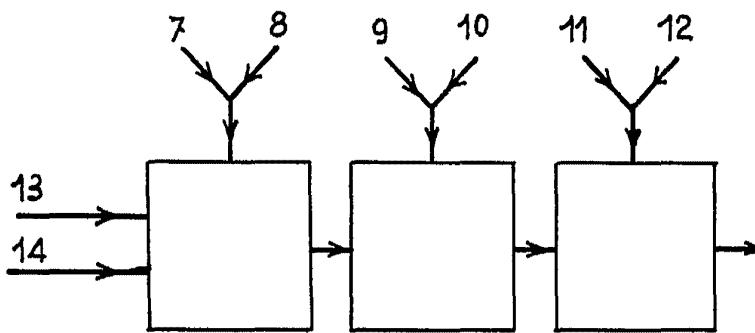


Fig: 2

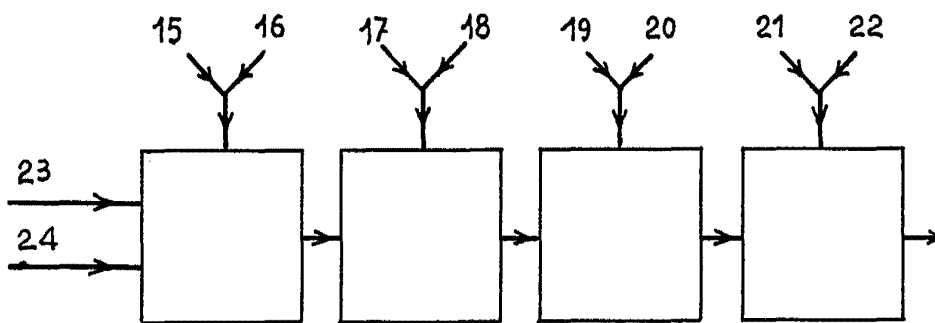


Fig: 3

ESCALA VARIABLE

Alberto G. C. S. S. S.
Perú

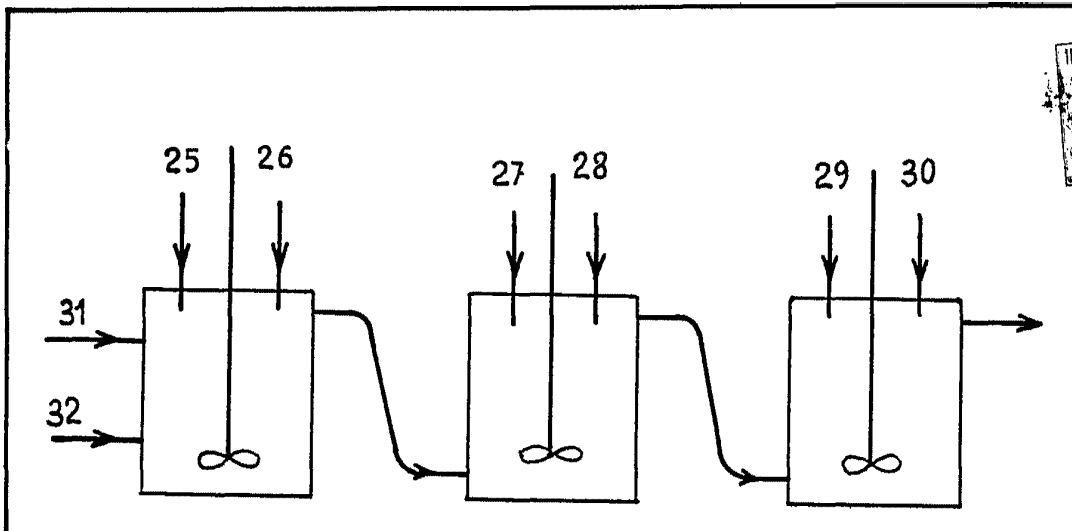


Fig: 4

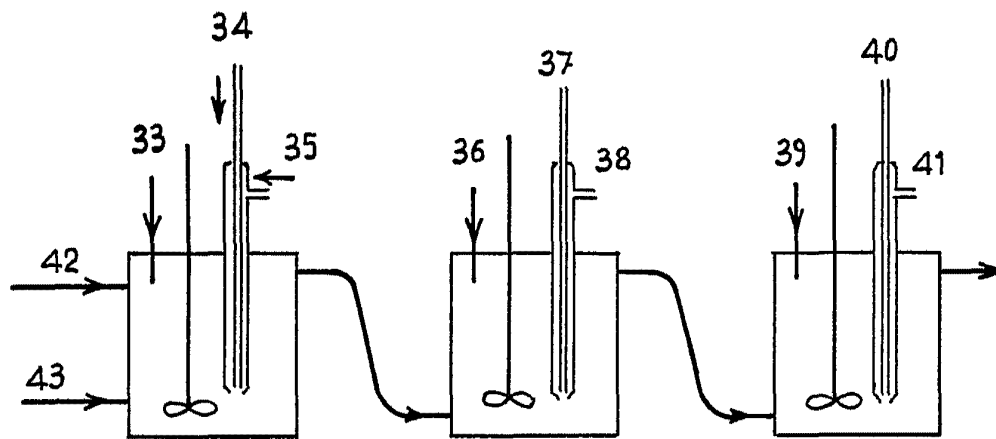


Fig: 5

ESCALA VARIABLE

Alberto G. ...
Res. ...