

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 744**

51 Int. Cl.:

**C01B 21/16** (2006.01)

**C07C 45/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2020 PCT/FR2020/050788**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2020 WO20229773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2020 E 20740709 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3969413**

54 Título: **Procedimiento mejorado para preparar hidrato de hidrazina con reciclaje de oxima**

30 Prioridad:

**16.05.2019 FR 1905109**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.11.2024**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**SAGE, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 988 744 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para preparar hidrato de hidrazina con reciclaje de oxima

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar hidrato de hidrazina. La presente invención se refiere más precisamente a un procedimiento mejorado para preparar hidrato de hidrazina a partir de la azina de la metiletilcetona obtenida en presencia de metiletilcetona mediante oxidación de amoníaco con agua oxigenada y un activador.

La hidrazina se utiliza en diversas aplicaciones, principalmente en la desoxigenación del agua de calderas (por ejemplo, en centrales nucleares) y en la preparación de derivados farmacéuticos y agroquímicos.

Por tanto, existe una necesidad industrial de preparar hidrato de hidrazina.

10 La producción industrial de hidrato de hidrazina se realiza mediante los procedimientos RASCHIG, BAYER o con agua oxigenada.

En el procedimiento RASCHIG, el amoníaco se oxida con un hipoclorito para obtener una solución diluida de hidrato de hidrazina que luego debe concentrarse por destilación. Este procedimiento, poco selectivo, poco productivo y muy contaminante, ya casi no se utiliza.

15 El procedimiento BAYER es una variante del procedimiento RASCHIG que consiste en alterar un equilibrio químico atrapando, mediante acetona, la hidrazina formada en forma de azina de la fórmula siguiente:  $(CH_3)_2C = N-N = C-(CH_3)_2$ .

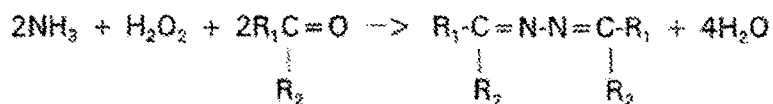
Luego se aísla la azina y se hidroliza para obtener hidrato de hidrazina. Se mejoran los rendimientos, pero no hay mejora en cuanto a las emisiones al medio ambiente.

20 El procedimiento con agua oxigenada consiste en oxidar una mezcla de amoníaco y una cetona con agua oxigenada en presencia de un medio de activación del agua oxigenada para producir directamente la azina que a continuación es suficiente con hidrolizarla a hidrato de hidrazina. Los rendimientos son altos y el procedimiento no es contaminante. Este procedimiento con agua oxigenada se describe en numerosas patentes, por ejemplo US 3972878, US 3972876, US 3948902 y US 4093656.

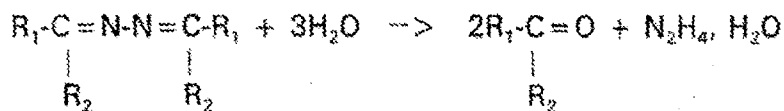
25 La hidrólisis de una azina a hidrato de hidrazina se describe en las patentes US 4724133 SCHIRMANN *et al.*, US 4725421 SCHIRMANN *et al.* y GB 1164460. Esta hidrólisis se lleva a cabo en una columna de destilación que se alimenta con agua y azina. La cetona se recupera en la parte superior y una solución concentrada de hidrato de hidrazina en la parte inferior.

Estos procedimientos también se describen en ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY (1989), vol. A 13, páginas 182-183 y referencias incluidas.

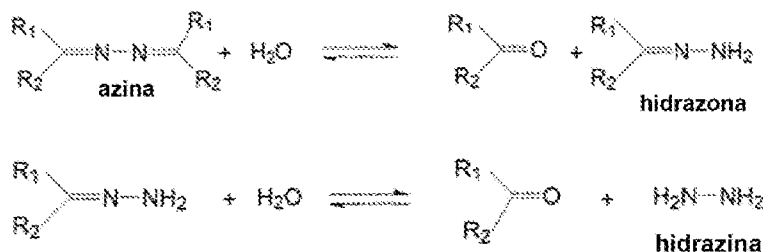
30 En los procedimientos con agua oxigenada, el amoníaco se oxida con peróxido de hidrógeno en presencia de una cetona y un medio para activar el agua oxigenada según la siguiente reacción global, formando una azina:



El medio de activación o activador puede ser un nitrilo, una amida, un ácido carboxílico o incluso un derivado de selenio, antimonio o arsénico. Luego la azina se hidroliza a hidrazina y la cetona se regenera según la siguiente reacción:



35 En realidad, esta hidrólisis se realiza en dos etapas, con la formación de una hidrazona intermedia:

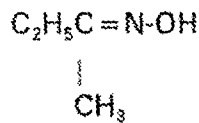


Ya sea que la azina se produzca mediante un procedimiento con agua oxigenada u otro procedimiento, la metiletilcetona se usa ventajosamente porque es poco soluble en un medio acuoso.

5 En efecto, en el procedimiento con agua oxigenada, la azina de la metiletilcetona es relativamente insoluble en el medio de reacción que es necesariamente acuoso ya que se utilizan soluciones acuosas comerciales de peróxido de hidrógeno valoradas entre 30 y 70% en peso. Por tanto, esta azina es fácilmente recuperable y separable mediante simple decantación. Es muy estable, especialmente en medio alcalino, es decir en el medio de reacción amoniacal. En los procedimientos actuales, esta azina luego se purifica y después se hidroliza en una columna de destilación reactiva para liberar al final la metiletilcetona en la parte superior para reciclar y, sobre todo, una solución acuosa de hidrato de hidrazina en la parte inferior, que debe contener la menor cantidad posible de productos carbonados como impurezas y debe ser incolora.

10 Sin embargo, en estos procedimientos con agua oxigenada y que utilizan metiletilcetona (también llamada MEC), se forman pequeñas cantidades de un subproducto, oxima de la metiletilcetona (u oxima de la MEC), cuya presencia altera el funcionamiento adecuado del procedimiento.

La oxima de la MEC tiene la siguiente fórmula:



15 La oxima de la MEC se forma principalmente antes de la etapa de hidrólisis durante las etapas de síntesis de la azina y el posible tratamiento de la fase acuosa a la salida de la etapa de síntesis. Este subproducto puede acumularse en los platos de la columna de hidrólisis y provocar problemas de comportamiento de la columna, así como descomposición de la hidrazina debido a su acumulación por encima de una determinada concentración. Preferiblemente, el contenido de oxima de la metiletilcetona es menor o igual a 20% en peso, más preferiblemente comprendida entre 5% y 13% en peso, con respecto al peso total de la fase líquida en los platos de la columna o en las partes de la columna donde su concentración es máxima.

20 Desafortunadamente, la oxima de la MEC es difícil de separar por destilación de la azina que es el producto mayoritario, aunque, en los procedimientos industriales, se envían simultáneamente al equipo que permite hidrolizar la azina a hidrato de hidrazina. Cuando esta hidrólisis se lleva a cabo en una columna de destilación, por ejemplo una columna reactiva con platos, la oxima se concentra en determinados lugares de la columna (por ejemplo, en determinados platos). También se observa una descomposición anormal del hidrato de hidrazina que conduce a reducciones significativas del rendimiento. El documento DE 699 05 880 T2 describe un procedimiento para preparar hidrato de hidrazina, en el que se realiza una purga de la oxima de la metiletilcetona durante la hidrólisis de la azina. Sin embargo, este documento no describe ningún tratamiento particular para esta purga.

25 Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento industrial de preparación de hidrato de hidrazina mejorado con respecto al tratamiento de subproductos tales como las oximas, en particular la oxima de la MEC.

30 El documento WO 99/58446 describe la purga de la oxima de la metiletilcetona durante la etapa de hidrólisis de la azina a hidrato de hidrazina. Se menciona que la azina obtenida después de la separación de la fase acuosa va acompañada de metiletilcetona sin reaccionar y diversos subproductos que incluyen la oxima de la MEC. Sin embargo, este documento no da ninguna indicación sobre un posible tratamiento de esta purga.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento mejorado para preparar hidrato de hidrazina en el que los subproductos se procesen de manera más económica y respetuosa con el medio ambiente.

40 Sorprendentemente, el presente inventor descubrió que cuando la purga de oxima de la MEC se recicla antes de la etapa de hidrólisis, se establece un régimen de equilibrio y el contenido de la oxima se estabiliza en el procedimiento, lo que permite que la columna de hidrólisis funcione satisfactoriamente.

En efecto, se ha descubierto que una parte de la oxima reciclada se consume en las condiciones de la hidrólisis, lo que permite conseguir una estabilización de la concentración de oxima en el procedimiento y no un aumento, contrariamente a lo que se podría esperar.

45 El reciclado de la purga de oxima según la invención tiene numerosas ventajas. Se evita producir un efluente que contiene azina e hidrazona, que representan productos intermedios que conducen a la hidrazina, al tiempo que se elimina el subproducto oxima del procedimiento, sin agregar operaciones adicionales ni sobrecostos adicionales al procedimiento.

Si se liberara el efluente que contiene la oxima, sería necesario realizar un tratamiento adicional, como una incineración o un tratamiento de oxidación, antes de su liberación al medio ambiente.

50 El procedimiento según la invención permite también no perder los compuestos hidrazona y azina que pueden estar contenidos en la purga de oxima, ya que la hidrazona y la azina conducen por hidrólisis a hidrato de hidrazina. También

permite eliminar la oxima formada sin añadir una operación unitaria compleja al procedimiento. Por azina se entiende en particular la azina de la metiletilcetona también denominada mecazina.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar hidrato de hidrazina que comprende las siguientes etapas:

- 5
- se hacen reaccionar amoniaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una azina (y eventualmente la oxima de la metiletilcetona);
  - la azina de la metiletilcetona formada se hidroliza para obtener hidrato de hidrazina mientras se purga la oxima de la metiletilcetona durante dicha etapa de hidrólisis;

10 caracterizándose dicho procedimiento porque dicha purga de la oxima de la metiletilcetona se recicla antes de la etapa de hidrólisis.

Se entiende que durante la formación de la azina, también se forma el subproducto oxima de la metiletilcetona.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar hidrato de hidrazina que comprende las siguientes etapas:

- 15
- (a) hacer reaccionar amoniaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una azina;
  - (b) separar a partir de la mezcla de reacción resultante de la etapa (a):
    - la fase acuosa que comprende dicho al menos un activador; y
    - la fase orgánica que comprende la azina y la oxima de la metiletilcetona formada y opcionalmente la metiletilcetona sin reaccionar;
  - (c) reciclar opcionalmente a la etapa (a) la fase acuosa después de un tratamiento eventual;
  - (d) lavar la fase orgánica, preferiblemente a contracorriente;
  - (e) destilar opcionalmente la fase orgánica lavada para recuperar la azina;
  - (f) hidrolizar la azina para obtener hidrato de hidrazina y regenerar la metiletilcetona, mientras se purga la oxima de la metiletilcetona;
  - 25 (g) reciclar opcionalmente la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) a la etapa (a);
  - (h) reciclar la purga de la oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) a al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g).

30 Según la invención, el reciclaje de la purga de la oxima de la MEC se realiza antes de la etapa de hidrólisis (f). La purga de oxima comprende la oxima de la MEC, pero también puede incluir azina, hidrazona y agua. Dicha purga se presenta en particular en forma acuosa.

Preferiblemente, todas las etapas del procedimiento se llevan a cabo de forma continua.

**Etapas (a): Formación de la azina de la metiletilcetona**

En la etapa (a), se hacen reaccionar amoniaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una azina, es decir la azina de la metiletilcetona.

35 El amoniaco puede ser anhidro o en solución acuosa.

El agua oxigenada se puede utilizar en su forma comercial habitual, por ejemplo en una solución acuosa entre 30% y 90% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ventajosamente se pueden añadir uno o varios estabilizantes habituales de las soluciones de peróxido, por ejemplo ácido fosfórico, pirofosfórico, cítrico, nitrilotriacético, etilendiaminotetraacético o las sales de amonio o de metales alcalinos de estos ácidos. La cantidad que se va a utilizar está comprendida ventajosamente entre 10 y 1.000 ppm y, preferentemente, entre 50 y 250 ppm del conjunto de los reactivos y de la solución que comprende al menos un activador a la entrada del reactor.

40

Por "activador" se entiende un compuesto que permite activar el agua oxigenada, es decir un compuesto tal que permite producir la azina a partir de amoniaco, agua oxigenada y metiletilcetona.

45 Este activador puede elegirse entre los oxiácidos orgánicos o inorgánicos, sus sales amónicas y sus derivados: anhídridos, ésteres, amidas, nitrilos, peróxidos de acilo o sus mezclas. Ventajosamente se utilizan amidas, sales de amonio y nitrilos.

Como ejemplo, se pueden citar:

(i) amidas de ácidos carboxílicos de fórmula  $R_5\text{COOH}$  en la que  $R_5$  es hidrógeno, un radical alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical alquilo ramificado o cíclico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un radical fenilo que puede estar sustituido,

5 (ii) amidas de ácidos policarboxílicos de fórmula  $R_6(\text{COOH})_n$  en la que  $R_6$  representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo  $n$  un número entero mayor o igual a 2,  $R_6$  puede ser un enlace simple, entonces  $n$  es 2.

10 Los radicales  $R_5$  y  $R_6$  puede estar sustituidos con halógenos, grupos OH,  $\text{NO}_2$  o metoxi. También se pueden citar las amidas de los ácidos orgánicos del arsénico. Los ácidos orgánicos del arsénico son, por ejemplo, ácido metilarsónico, ácido fenilarsónico y el ácido cacodílico.

Las amidas preferidas son la formamida, acetamida, monocloroacetamida y propionamida, y más preferiblemente la acetamida.

15 Entre las sales de amonio, se utilizan ventajosamente las sales de hidrácidos, de oxiácidos minerales, de ácidos arilsulfónicos, de ácidos de fórmula  $R_5\text{COOH}$  o  $R_6(\text{COOH})_n$ , estando  $R_5$ ,  $R_6$  y  $n$  definidos anteriormente, ácidos orgánicos de arsénico. Las sales de amonio preferidas son el formiato, acetato, monocloroacetato, propionato, fenilarsonato y cacodilato.

20 Entre los nitrilos, se pueden citar ventajosamente los productos de fórmula  $R_7(\text{CN})_n$ , pudiendo variar  $n$  de 1 a 5 dependiendo de la valencia de  $R_7$ ,  $R_7$  es un alquilo cíclico o no cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un bencilo o un grupo piridinilo.  $R_7$  puede estar sustituido con grupos que no se oxidan en el reactor de la etapa (a), por ejemplo halógenos, grupos carboxílicos, ésteres carboxílicos, nitro, amina, hidroxilo o ácido sulfónico.

Los nitrilos preferidos son el acetonitrilo y el propionitrilo.

25 La solución que comprende al menos un activador se forma poniendo en solución uno o más productos seleccionados entre los oxiácidos orgánicos o inorgánicos, sus sales de amonio y sus derivados: anhídridos, ésteres, amidas, nitrilos, peróxidos de acilo o sus mezclas tal como se definen anteriormente. Ventajosamente se utilizan las amidas, sales de amonio o nitrilos anteriores. De manera especialmente preferida se utiliza un único activador, que es la acetamida.

Esta solución puede ser acuosa o basada en un alcohol o una mezcla de alcohol y agua. Entre los alcoholes se utilizan ventajosamente los alcoholes alifáticos saturados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y, preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono.

30 Se utilizan también ventajosamente dioles y en particular dioles con 2 a 5 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen el glicol, propilenglicol, 1,3 propanodiol, 1,3 y 1,4 butanodiol y 1,5 pentanodiol.

Según una realización, dicha solución es una solución alcohólica de un ácido orgánico de arsénico y se describe en la patente EP 0070155.

Según otra realización, dicha solución es una solución acuosa de una amida de ácido débil y la sal de amonio correspondiente a este ácido, tal como se describe en la patente EP 0487160.

35 Estas amidas de ácidos débiles se derivan de los ácidos carboxílicos correspondientes que tienen una constante de disociación inferior a  $3 \times 10^{-3}$ , es decir ácidos que tienen un pK superior a 3 en solución acuosa a 25°C.

Para los ácidos policarboxílicos, son los ácidos cuya primera constante de ionización es menor que  $3 \times 10^{-3}$ .

40 A modo de ejemplo, se pueden citar los ácidos carboxílicos de fórmula  $R_8\text{COOH}$  en la que  $R_8$  es un radical alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical alquilo ramificado o cíclico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un radical fenilo que puede estar sustituido, ácidos policarboxílicos de fórmula  $R_9(\text{COOH})_n$  en la que  $R_9$  representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y siendo  $n$  un número mayor o igual a 2,  $R_9$  puede ser un enlace simple entonces  $n$  es 2. Los radicales  $R_8$  y  $R_9$  pueden estar sustituidos con halógenos, grupos OH,  $\text{NO}_2$  o metoxi. Preferentemente se utilizan la acetamida, propionamida, n-butiramida o isobutiramida.

La sal de amonio correspondiente de la acetamida es el acetato de amonio.

45 No se saldría del alcance de la invención formando la sal de amonio *in situ*, es decir utilizando el ácido carboxílico correspondiente que da la sal de amonio por reacción con amoníaco.

Las proporciones de la amida y de la correspondiente sal de amonio pueden variar dentro de amplios límites. Habitualmente se utilizan de 1 a 25 partes de la sal de amonio por 5 partes de amida y preferiblemente de 2 a 10.

50 Los reactivos se pueden utilizar en cantidades estequiométricas. Sin embargo, por mol de agua oxigenada se pueden utilizar de 0,2 a 5 moles y preferentemente de 1,5 a 4 moles de metiletiletona; de 0,1 a 10 moles y preferiblemente

de 1,5 a 4 moles de amoniaco. La cantidad de solución que comprende al menos un activador puede estar comprendida entre 0,1 y 2 kg por mol de agua oxigenada. Esta cantidad depende de su calidad, es decir de su fuerza catalítica o de su actividad que permite convertir los reactivos en azina. Las proporciones de los reactivos fijadas anteriormente permiten obtener una conversión total del agua oxigenada y una producción de azina correspondiente a más de 50% del agua oxigenada utilizada y que puede alcanzar 90%.

La puesta en contacto del agua oxigenada, el amoniaco y la metiletilcetona con la solución que comprende al menos un activador se puede realizar de cualquier manera.

Se puede operar en un medio homogéneo o en un medio que asegure al menos una solubilización suficiente de los reactivos para poder obtener la azina. La reacción se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura muy amplio, por ejemplo entre 0°C y 100°C, y ventajosamente se lleva a cabo entre 30°C y 70°C. Aunque se puede operar a cualquier presión, es más sencillo que sea a presión atmosférica, pero se puede llegar hasta aproximadamente 10 bares si es necesario para mantener preferentemente la reacción de la etapa (a) en fase líquida.

Los reactivos se pueden introducir simultáneamente o por separado y en cualquier orden en la solución que comprende al menos un activador.

Se pueden utilizar todo tipo de reactores, con agitación o sin agitación, o incluso capacidades simples que se pueden disponer en paralelo, en serie, a cocorriente o a contracorriente, o cualquier combinación de estas posibilidades.

Se obtiene así, tras la reacción de la etapa (a), una mezcla de reacción que comprende la azina y la oxima de la metiletilcetona formadas, eventualmente la metiletilcetona que no ha reaccionado, eventualmente el(los) activador(es), y eventualmente otros subproductos o impurezas.

#### 20 **Etapa (b): Separación de fases**

La fase acuosa que comprende el(los) activador(es) se separa de la fase orgánica que comprende la azina y la oxima de la metiletilcetona formadas y opcionalmente la metiletilcetona que no ha reaccionado por medios convencionales, tales como la extracción líquido-líquido, la destilación, la decantación o cualquier combinación de estas posibilidades. Preferiblemente se utiliza la decantación.

La fase orgánica obtenida puede comprender la azina y la oxima de la metiletilcetona formadas, la metiletilcetona sin reaccionar, el o los activadores y eventualmente otras impurezas.

#### 25 **Etapa (c): Reciclaje de la fase acuosa**

En la etapa (c), la fase acuosa se puede tratar antes del reciclaje a la etapa (a), convencionalmente, por ejemplo, mediante regeneración térmica y luego posiblemente concentración.

Las etapas (a), (b) y (c) se describen por ejemplo en las patentes EP 399866 y EP 518728.

#### 30 **Etapa (d): Lavado de la fase orgánica**

La etapa de lavado de la fase orgánica obtenida en la etapa (b) es una etapa que se puede realizar utilizando técnicas conocidas por los expertos en la técnica, como se indica por ejemplo en el documento WO 2018/065997 (p.13, "Organic layer processing section", segundo párrafo). La etapa de lavado permite en particular recuperar el o los activadores, por ejemplo la acetamida, que todavía estarían presentes en la fase orgánica.

El lavado se puede realizar en una columna de lavado a contracorriente.

Preferiblemente, el lavado se realiza a contracorriente mediante la purga de la oxima realizada en la etapa (f) de hidrólisis, posiblemente después de añadir agua. El lavado puede realizarse mediante purga total o parcial de oxima. Aún más preferentemente, la purga es suficiente para realizar el lavado, sin añadir agua, lo que permite en particular ahorrar agua adicional que entra en el procedimiento.

Por ejemplo, la purga de oxima como se define anteriormente se añade en la parte superior de la columna y la fase orgánica que se va a lavar se añade en el fondo de la columna. El(los) activador(es) que aún puede(n) estar contenido(s) en la fase orgánica pasa(n) así a la fase de lavado acuosa (es decir, la purga de oxima).

Según una realización, después de pasar a través de la columna de lavado, la fase acuosa resultante bien se recicla a la etapa (a) con la fase acuosa recuperada en la etapa (b), o bien se puede devolver directamente a la columna de hidrólisis.

#### 45 **Etapa (e): Destilación de la fase orgánica**

La etapa de destilación de la fase orgánica lavada es una etapa que se puede realizar utilizando técnicas conocidas por el experto en la técnica, como se indica por ejemplo en el documento WO 2018/065997 (p.13, *Organic layer processing section*), particularmente en una columna de destilación.

La etapa de destilación se utiliza en particular para separar la azina de las impurezas pesadas con un alto punto de

ebullición. Estas últimas se recuperan en la base de la columna, por ejemplo. La etapa de destilación también sirve para separar la azina formada en la etapa (a) de la metiletilcetona sin reaccionar, que puede recuperarse en la parte superior de la columna. Es posible reciclar la metiletilcetona así recuperada en la etapa (a) de síntesis de la azina. Así, al final de las etapas de lavado y destilación, se obtiene una fase orgánica purificada que comprende la azina y la oxima de la metiletilcetona.

#### **Etapa (f): Hidrólisis de la azina, regeneración de la MEC y purga de la oxima.**

##### *Hidrólisis de azina y regeneración de metiletilcetona.*

La etapa de hidrólisis se lleva a cabo preferiblemente de forma continua, a presión, en una columna de destilación reactiva en la que se inyectan el agua y la fase orgánica que comprende la azina y la oxima procedentes de las etapas (d) o (e).

La hidrólisis se puede llevar a cabo en una columna de destilación de relleno o de platos, operando preferiblemente a una presión de 2 a 25 bares y con una temperatura del fondo comprendida entre 150°C y 200°C.

Aunque las columnas de relleno convencionales pueden ser adecuadas, generalmente se utilizan columnas de platos. Dependiendo del tiempo de residencia permitido sobre los platos y de la presión, es decir de las temperaturas a las que se opere, el número de platos puede variar enormemente. En la práctica, cuando se trabaja a una presión de 8 a 10 bares, el número de platos necesarios es del orden de 40 a 50.

Tras la hidrólisis se obtiene:

- en la cabeza, la metiletilcetona, particularmente en forma de azeótropo con agua, y
- en el fondo, una solución acuosa de hidrato de hidrazina.

Se conoce la hidrólisis de las azinas. Por ejemplo, E.C. GILBERT, en un artículo en el *Journal of American Chemical Society* vol.51, páginas 3397-3409 (1929), describe las reacciones equilibradas de formación de azina y las reacciones de hidrólisis de ésta y proporciona los parámetros termodinámicos del sistema en el caso de azinas solubles en agua. Por ejemplo, la hidrólisis de la azina de la acetona se describe en el documento US 4724133. En el caso de las azinas insolubles en soluciones acuosas (por ejemplo, la azina de la metiletilcetona), la hidrólisis debe realizarse en una columna reactiva, de modo que separando continuamente la metiletilcetona en la parte superior de la columna de destilación y el hidrato de hidrazina en la parte inferior de la columna, se puede lograr una hidrólisis total. Por supuesto, este sistema funciona mejor cuando se trabaja de forma continua, como se describe en las patentes FR 1315348 o GB 1 211 54 7, o incluso la patente US 4725421.

En todas estas patentes, la reacción se lleva a cabo en una columna de destilación de relleno o mejor de platos que funcionan a una presión de 2 a 25 bares y con una temperatura del fondo de la columna de 150°C a 200°C.

Cuando se trabaja con la azina pura, es decir obtenida por ejemplo a partir de hidrato de hidrazina y de metiletilcetona, se observa efectivamente, trabajando según estas patentes, que se obtienen con buen rendimiento soluciones diluidas de hidrato de hidrazina.

En esta columna tienen lugar la hidrólisis de la azina y la separación del hidrato de hidrazina con la metiletilcetona. Estas condiciones son conocidas. Los expertos en la técnica determinan fácilmente el número de platos o la altura del relleno, así como los puntos de suministro de azina y de agua. Se obtienen en el fondo de la columna soluciones con 30% o incluso hasta 45% en peso de hidrato de hidrazina. Por ejemplo, la relación molar agua/azina en la alimentación de esta columna es al menos mayor que la estequiometría y ventajosamente está comprendida entre 5 y 30, preferiblemente entre 10 y 20. La temperatura de la base de la columna puede estar entre 150°C y 200°C, preferiblemente entre 175°C y 190°C. La presión es función de la temperatura de ebullición de la azina, el agua y la cetona. Dicha hidrólisis también se describe en los documentos US 4725421 y WO 00/37357.

La reacción de la etapa (a) puede producir una fase orgánica que contiene hasta 5% en peso de oxima, con respecto al peso total de la fase orgánica. Preferiblemente, la fase orgánica producida al final de la etapa a) o b) comprende entre 0,1% y 5%, por ejemplo entre 1,5 y 2,5% en peso de la oxima de la metiletiloxima.

Por ejemplo, cuando se opera con la azina de la metiletilcetona procedente de una operación de oxidación con agua oxigenada según la patente EP 70155 o también según las patentes EP 399866, EP 518728 o EP 487160, se observa que esta azina no es pura, sino que contiene una cantidad de oxima que puede variar entre 0,1% y 1% de oxima de la metiletilcetona cuyo punto de ebullición es de 151°C a presión atmosférica frente a 161°C para la azina de la metiletilcetona.

##### *Purga de la oxima*

Según la invención, la purga de la oxima de la MEC se lleva a cabo durante la etapa de hidrólisis (f).

Dependiendo del número de platos o de la altura del relleno, la posición de la alimentación de azina y la posición de

la alimentación de agua, el reflujo, la naturaleza de la azina, etc., los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente en qué parte de la columna se obtiene la concentración máxima de oxima. De hecho, es más sencillo purgar la oxima extrayéndola en el punto donde su concentración es máxima. La extracción se puede realizar de forma continua o discontinua, preferentemente de forma continua.

- 5 La cantidad que se debe extraer se puede determinar fácilmente mediante análisis por cromatografía de gases de la concentración de oxima.

Según el documento WO 99/58446, la azina que comprende oxima se puede introducir en la columna de hidrólisis. Esta oxima, debido a su comportamiento azeotrópico con el agua, se clasifica en la columna en un nivel intermedio entre el hidrato de hidrazina y la metiletilcetona y, como resultado, puede separarse con bastante facilidad mediante extracción lateral.

10 Por lo tanto, la purga de la oxima de la metiletilcetona se realiza preferentemente mediante extracción, preferentemente mediante extracción lateral continua.

#### **Etapas (g): Reciclaje de la metiletilcetona regenerada**

La metiletilcetona obtenida en la etapa (f) se puede reciclar a la etapa (a).

#### **15 Etapas (h): Reciclaje de la purga de oxima.**

Preferiblemente, la etapa de reciclaje (h) se lleva a cabo de forma continua. La purga de oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) se puede reciclar al menos a una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g) del procedimiento según la invención. preferiblemente al menos a una de las etapas (c), (d) o (g). Preferiblemente, la purga de oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) se recicla a la etapa (d) de lavado de la fase orgánica.

20 Así, la purga de oxima se puede reciclar:

- bien en la fase acuosa resultante de la etapa de separación (b) que se recicla a la etapa (a);
- bien con la metiletilcetona recuperada en la parte superior de la columna de hidrólisis y que se recicla a la etapa (a);
- o bien en la etapa de lavado (d).

25

#### **Descripción de las figuras**

##### **Figura 1: Procedimiento para preparar hidrato de hidrazina según la invención.**

La figura 1 representa un ejemplo de implementación industrial del procedimiento según la invención.

30 **A** representa la etapa (a) de síntesis de la mecazina, la corriente 1 comprende amoniaco, agua oxigenada así como las adiciones necesarias de ácido acético, acetato de amonio o acetamida o incluso metiletilcetona así como los diversos aditivos útiles durante la etapa de síntesis, tales como por ejemplo estabilizantes peróxido. La corriente 13 corresponde al reciclaje de la fase acuosa según la etapa (c), después de su regeneración térmica y concentración para eliminar el exceso de agua. La corriente 8 corresponde al reciclaje de la metiletilcetona regenerada durante la etapa de hidrólisis y recuperada a la salida de la columna de hidrólisis E según la etapa (g).

35

**B** representa un decantador a la salida de la etapa (a) de síntesis de la azina que recibe la mezcla de reacción 2. Permite separar la fase orgánica que contiene la mecazina cruda correspondiente a la corriente 3 y la fase acuosa que contiene el activador, por ejemplo acetamida, y correspondiente a la corriente 4 según la etapa (b).

40 **C** representa una columna de lavado a contracorriente según la etapa (d). La fase orgánica, corriente 3, se introduce en el fondo de la columna C y se lava a contracorriente mediante la corriente 10 correspondiente a la purga de la oxima de la metiletilcetona extraída de los platos de la columna de hidrólisis de la azina. **E** según la etapa (h). La corriente 12, correspondiente a la fase acuosa a la salida de la columna de lavado C, se devuelve luego a la sección **G** correspondiente a la etapa de regeneración térmica y concentración de la fase acuosa con la corriente 4.

45

La fase orgánica lavada, corriente 5, se envía a purificación en una columna de destilación. **D** según la etapa (e). Esta columna permite recuperar una pequeña cantidad de metiletilcetona reciclada en A por la parte superior de la columna y permite eliminar las impurezas pesadas presentes en la azina por la parte inferior de la columna (no representadas).

La fase orgánica que comprende la azina destilada, corriente 6, se envía luego a la columna de hidrólisis **E**. La columna de hidrólisis E es una columna de destilación que funciona a presión. La azina destilada, 6, se introduce en la columna E así como el agua, corriente 7, necesaria para la hidrólisis.

50 Después de la etapa de hidrólisis (f), en la parte superior de la columna, después de la condensación de los vapores y decantación en F, se obtiene la corriente 8, que comprende principalmente la metiletilcetona, agua y un poco de

azina. Esta fase se recicla a la etapa de síntesis de azina A.

La fase acuosa decantada, corriente 9, se devuelve a la columna de hidrólisis en la parte superior. La corriente 11 corresponde a la solución de hidrato de hidrazina obtenida y recuperada en el fondo de la columna.

Los ejemplos se dan con fines puramente ilustrativos y no limitan la invención.

5 **Ejemplos**

**Ejemplo 1: Procedimiento de preparación según la invención**

Se implementa el procedimiento descrito en la Figura 1.

La columna E opera en las condiciones que se describen a continuación:

Temperatura en el fondo	178-190°C
Temperatura del condensador en la parte superior	160°C
Presión en la parte superior	7,5 a 9,7 bar absolutos
Reflujo interno de evaporación	Temperatura 200°C, presión 16 bares
Alimentación de azina destilada 6	5.000 kg/hora
Alimentación de agua 7	10.000 kg/hora

- 10 Extracción de hidrazina en el fondo 12 t/h de una solución acuosa al 22,2% expresado como hidrato de hidrazina (o 14,2% expresado como hidrazina N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Después de la etapa de hidrólisis (f), en la parte superior, después de la condensación de los vapores y la decantación, se extraen aproximadamente 6.500 kg/hora de fase orgánica, corriente 8, que comprende principalmente la metiletilcetona, agua y un poco de azina. Esta fase se recicla a la etapa de síntesis de la azina A.

- 15 La fase acuosa decantada, corriente 9, se devuelve a la columna de hidrólisis en la parte superior.

Se realiza una purga, corriente 10 sobre los platos de la columna de hidrólisis con un caudal de 1.477 kg/h, en el lugar donde se acumula la oxima de la metiletilcetona. Esta purga se devuelve a la columna de lavado C para lavar la fase orgánica obtenida en el separador B.

Las lecturas del caudal y los análisis realizados alrededor de la columna de lavado C se indican en la tabla 1:

	Columna de lavado C de la azina cruda					
	Fase orgánica			Fase acuosa		
	entrada	salida	ganancia	entrada	salida	ganancia
corriente N°	3	5	5 - 3	10	12	12 - 10
	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora
MEC	315	370		0,3	18	
MEC-azina	5.416	5.565	150	75	38	-37
MEC-hidrazona	0	0		89	2	-88
MEC-oxima	154	318	164	171	3	-168
Acetamida	46	0		0	49	
Agua	49	318		1.137	777	
Flujo total	7.006	7.401		1.477	892	

- 20 Se observa que se recuperan así 150 kg/h de azina en la fase orgánica (corriente 5) durante el lavado de la corriente 3 mediante la purga de la oxima 10. Salvo incertidumbres analíticas, esto corresponde a la recuperación de 37 y 88 kg de azina e hidrazona contenidos en esta purga 10. La oxima contenida en la purga 10 se transfiere casi cuantitativamente también al flujo de la azina 5 a la salida de la columna de lavado.

- 25 El balance también se lleva a cabo alrededor de la columna de hidrólisis E y se recoge en la tabla 2:

ES 2 988 744 T3

	Columna de hidrólisis E					
	azina lavada	azina lavada destilada	purga de oxima	MEC reciclada	Agua	Hidrazina_hidratada
Corriente N°	5	6	10	8	7	11
	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora	kg/hora
MEC	370	21	0,3	5.206		0
MEC-azina	5.565	5.523	75	404		0
MEC-hidrazona	0	0	89	0		6
MEC-oxima	318	283	171	0	0	0
Acetamida	0	0	0	0		0
Agua	318	21	1.137	849	11.000	7.768
N2H4 hidrazina	0	0	0	0	0	1.305
impurezas div.qsp	829	139	4	330	0	106
Flujo total	7.401	5.987	1.477	6.789	11.000	9.186

Se observa que la oxima se consume principalmente durante la hidrólisis de la azina en la columna E cuando el procedimiento según la invención se lleva a cabo reciclando la purga 10.

5 La corriente 3 (tabla 1) representa 154 kg/h de oxima producida antes de la hidrólisis por la etapa de síntesis de la azina A y de regeneración térmica de la fase acuosa G. Esta producción está bien compensada por la pérdida de oxima observada entre la etapa de lavado C y la hidrólisis E, por tanto entre la corriente 5 (318 kg/h de oxima) y la corriente 10 reciclando la oxima a 171 kg/h, es decir un consumo de 318-171, 147 kg/h de oxima.

Se observa que la oxima no aumenta en el procedimiento y permanece a una concentración de 11% en los platos de la columna de hidrólisis E.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para preparar hidrato de hidrazina, que comprende las siguientes etapas:
- hacer reaccionar amoníaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una azina;
- 5           - hidrolizar la azina de metiletilcetona resultante para dar hidrato de hidrazina, efectuando a la vez una purga de la oxima de la metiletilcetona durante dicha etapa de hidrólisis;
- caracterizándose dicho procedimiento por que dicha purga de oxima de la metiletilcetona se recicla antes de la etapa de hidrólisis.
2. Procedimiento para preparar hidrato de hidrazina según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- 10           (a) hacer reaccionar amoníaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una azina;
- (b) separar a partir de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a):
- la fase acuosa que comprende el o los activadores; y
  - la fase orgánica que comprende la azina y la oxima de la metiletilcetona resultantes y, opcionalmente, la metiletilcetona sin reaccionar;
- 15           (c) reciclar opcionalmente a la etapa (a) la fase acuosa después de un tratamiento opcional;
- (d) lavar la fase orgánica, preferiblemente a contracorriente;
- (e) destilar opcionalmente la fase orgánica lavada para recuperar la azina;
- 20           (f) hidrolizar la azina para dar hidrato de hidrazina y regenerar la metiletilcetona, purgando a la vez la oxima de la metiletilcetona;
- (g) reciclar opcionalmente a la etapa (a) la metiletilcetona obtenida en la etapa (f);
- (h) reciclar la purga de oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) al menos a una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g).
- 25           3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la purga de oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) se recicla a una al menos de las etapas (c), (d) o (g).
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la purga de oxima de la metiletilcetona obtenida en la etapa (f) se recicla a la etapa (d) de lavado de la fase orgánica.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la purga de oxima de la metiletilcetona es suficiente para realizar dicho lavado de la fase orgánica, sin adición de agua.
- 30           6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la purga de oxima de la metiletilcetona se realiza mediante extracción, preferentemente mediante una extracción lateral en continuo.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (h) de reciclaje se lleva a cabo de forma continua.
- 35           8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (f) de hidrólisis de la azina y regeneración de la metiletilcetona se realiza en una columna de destilación de relleno o de platos, operando preferentemente a una presión de 2 a 25 bar y con una temperatura del fondo de la columna de 150°C a 200°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la cantidad de oxima de la metiletilcetona es inferior o igual a 20% en peso, preferiblemente entre 5% y 13% en peso con respecto al peso total de la fase líquida en los platos o en las partes de la columna en las que su concentración es máxima.
- 40           10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho activador es la acetamida.

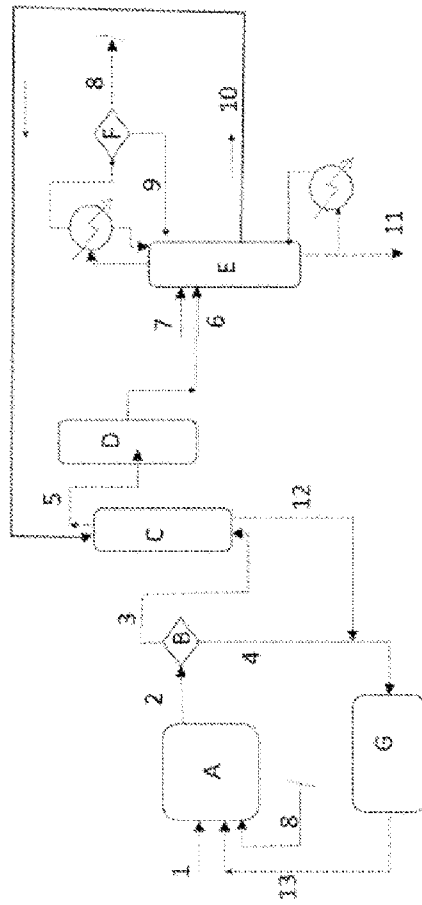


FIGURA 1