

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 067**

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/FR2020/050789**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2020** **WO20229774**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2020** **E 20742308 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025** **EP 3969414**

54 Título: **Proceso mejorado para preparar hidrato de hidracina con reciclaje de pirazolina**

30 Prioridad:

16.05.2019 FR 1905110

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

23.06.2025

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.00%)
51 Esplanade du Général de Gaulle La Défense
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

SAGE, JEAN-MARC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 029 067 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

Proceso mejorado para preparar hidrato de hidracina con reciclaje de pirazolina

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar hidrato de hidracina. Más exactamente, la presente invención se refiere a un proceso mejorado para preparar hidrato de hidracina a partir de la acina de metiletilcetona obtenida en presencia de metiletilcetona por oxidación de amoníaco mediante agua oxigenada y un activador.

10 La hidracina se usa en diversas aplicaciones, principalmente en la desoxigenación del agua de calderas (por ejemplo, centrales nucleares) y sirve para preparar derivados farmacéuticos y agroquímicos.

Por lo tanto, existe una necesidad industrial de preparación de hidrato de hidracina.

15 La producción industrial de hidrato de hidracina se lleva a cabo mediante los procesos RASCHIG, BAYER o con agua oxigenada.

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

20 El proceso BAYER es una variante del proceso RASCHIG que consiste en desplazar un equilibrio químico atrapando, utilizando acetona, la hidracina formada en forma de acina con la siguiente fórmula: $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{N}-\text{N} = \text{C}-(\text{CH}_3)_2$.

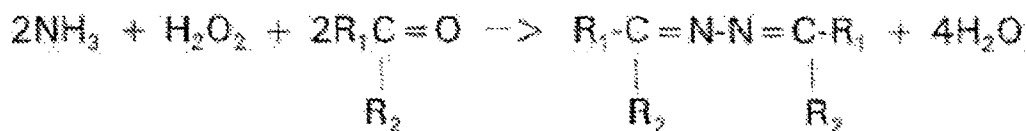
25 La acina se aísla a continuación y después se hidroliza a hidrato de hidracina. Los rendimientos mejoran, pero no hay ninguna mejora en cuanto a las emisiones al medio ambiente.

30 El proceso con agua oxigenada consiste en oxidar una mezcla de amoníaco y una cetona mediante agua oxigenada en presencia de un medio para activar el agua oxigenada con el fin de producir directamente la acina, siendo luego suficiente hidrolizarla a hidrato de hidracina. Los rendimientos son altos y el proceso no es contaminante. Este proceso con agua oxigenada se describe en numerosas patentes, por ejemplo, los documentos US 3 972 878, US 3 972 876, US 3 948 902 y US 4 093 656.

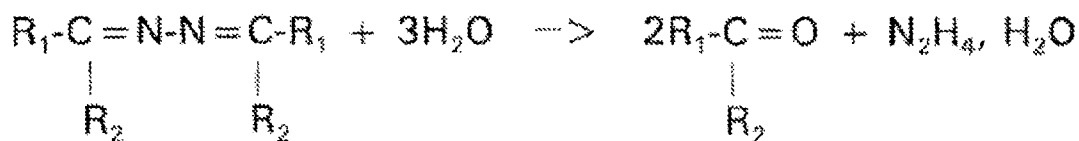
35 La hidrólisis de una acina a hidrato de hidracina se describe en las patentes US 4 724 133 SCHIRMANN et al., US 4 725 421 SCHIRMANN et al. y GB 1 164 460. Esta hidrólisis se lleva a cabo en una columna de destilación que se alimenta con agua y acina. En la cabeza se recupera la cetona y en el pie una solución concentrada de hidrato de hidracina.

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

45 En los procesos con agua oxigenada, se oxida amoníaco mediante peróxido de hidrógeno en presencia de una cetona y un medio para activar el peróxido de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción general, produciendo una acina:

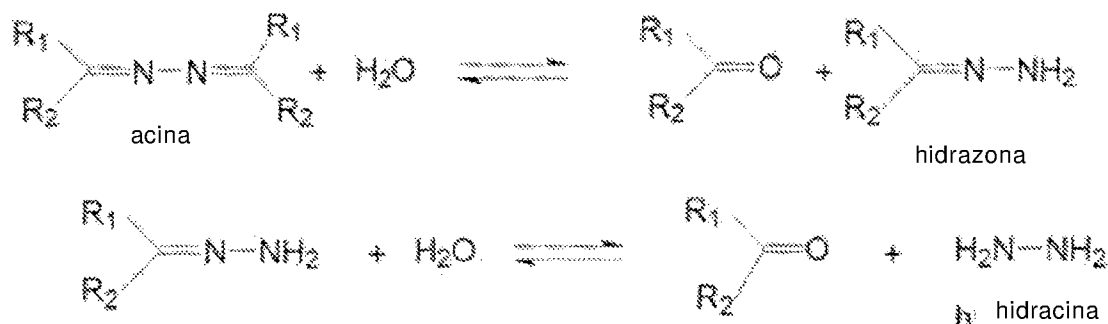


50 El medio de activación o activador puede ser un nitrilo, una amida, un ácido carboxílico o incluso un derivado de selenio, antimonio o arsénico. A continuación, la acina se hidroliza a hidracina y la cetona se regenera de acuerdo con la siguiente reacción:



55

Esta hidrólisis se lleva a cabo en realidad en dos etapas, con la formación de una hidrazona intermedia:



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

De hecho, en el proceso con agua oxigenada, la acina de metiletilcetona es relativamente insoluble en el medio de reacción, que es necesariamente acuoso, ya que se usan soluciones acuosas comerciales de peróxido de hidrógeno que contienen entre un 30 y un 70 % en peso. Por lo tanto, esta acina es fácilmente recuperable y separable por simple decantación. Es muy estable, especialmente en un medio alcalino, es decir, en el medio de reacción amoniacal. En los procesos actuales, esta acina se purifica a continuación y luego se hidroliza en una columna de destilación reactiva para liberar finalmente metiletilcetona en la cabeza, que se ha de reciclar, y especialmente una solución acuosa de hidrato de hidracina en el pie, que debe contener la menor cantidad posible de productos carbonados como impurezas y debe ser incolora.

Sin embargo, en estos procesos con agua oxigenada y utilizando metiletilcetona (también llamada MEK), se forman pequeñas cantidades de subproductos y, en particular, heterociclos de la familia de las pirazolinas. En particular, estos subproductos son la 3,4,5-trimetil-5-etil-pirazolina y la 3,5-dietil-5-metil-pirazolina, con las siguientes fórmulas:



Estos compuestos son isómeros de la acina de metiletilcetona. Se forman principalmente en la columna de hidrólisis y son responsables de las coloraciones amarillas, o incluso pardas o rojas, de la hidracina. De este modo, es posible obtener al pie de la columna una solución de hidrato de hidracina no incolora, sino coloreada, y a veces fuertemente coloreada, dependiendo del contenido de heterociclos de la familia de las pirazolininas obtenido.

Estos subproductos pueden acumularse en las bandejas de la columna de hidrólisis, lo que provoca los problemas de coloración descritos anteriormente y problemas de conducción más allá de una determinada concentración. Preferiblemente, el contenido de heterociclos de la familia de las pirazolininas es inferior o igual al 5 % en peso, más preferiblemente entre el 1 % y el 3 % en peso, con respecto al peso total de la fase líquida presente en las bandejas de la columna o en las partes de la columna de hidrólisis en las que dicho contenido es máximo. Estos valores son suficientes para evitar la coloración del hidrato de hidracina producido.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso industrial para preparar hidrato de hidracina que esté mejorado en cuanto al tratamiento de los subproductos tales como los heterociclos de la familia de las pirazolininas y, en particular, la 3,4,5-trimetil-5-etil-pirazolina y la 3,5-dietil-5-metil-pirazolina.

El documento WO 99/58445 describe la purga discontinua de los heterociclos de la familia de las pirazolininas durante la fase de hidrólisis de la acina a hidrato de hidracina. Se menciona que estos compuestos se forman en la columna de hidrólisis.

Sin embargo, este documento no da ninguna indicación sobre un posible tratamiento de esta purga.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso mejorado para preparar hidrato de hidracina en el que los subproductos se traten de una manera más económica y más respetuosa con el medio ambiente.

Sorprendentemente, se ha descubierto que, cuando se recicla la purga de heterociclos de la familia de las pirazolininas aguas arriba de la etapa de hidrólisis, estos subproductos vuelven a solubilizarse en la acina a la entrada de la etapa de destilación (e) y se eliminan durante esta etapa de destilación. Sorprendentemente, la etapa de destilación hace posible eliminar los heterociclos de la familia de las pirazolininas. Además, los precursores de hidracina (acina e hidrazona) que puedan estar contenidos en esta purga se recuperan en la corriente de acina y se devuelven a la columna de hidrólisis.

El reciclaje según la invención permite lograr una estabilización de la concentración de heterociclos de la familia de las pirazolininas en la columna de hidrólisis, a una concentración suficientemente baja para obtener una solución incolora de hidrato de hidracina al pie de la columna de hidrólisis, y esto de manera estable cuando la hidrólisis se lleva a cabo de forma continua.

El reciclaje de la purga de heterociclos de la familia de las pirazolininas según la invención presenta, por lo tanto, numerosas ventajas. Se evita emitir un efluente que contiene acina e hidrazona, que representan productos intermedios que conducen a la hidracina, al tiempo que se eliminan los subproductos del proceso, sin añadir operaciones ni sobrecostos adicionales al proceso.

Si se emitiese el efluente que contiene dichos heterociclos, sería necesario implementar un tratamiento adicional, como, por ejemplo, una incineración o un tratamiento de oxidación antes de emitirlo al medio ambiente.

El proceso según la invención también permite no perder los compuestos hidrazona y acina que puedan estar contenidos en la purga, porque la hidrazona y la acina conducen al hidrato de hidracina por hidrólisis.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar hidrato de hidracina que comprende las siguientes etapas:

(a) se hacen reaccionar amoníaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una acina;

(b) a partir de la mezcla de reacción resultante de la etapa (a), se separa lo siguiente:

- la fase acuosa que comprende el o los activadores; y
- la fase orgánica que comprende la acina formada y eventualmente la metiletilcetona que no haya reaccionado;

(c) eventualmente, se recicla a la etapa (a) la fase acuosa después de un eventual tratamiento;

(d) se lava la fase orgánica, preferiblemente a contracorriente;

(e) se destila la fase orgánica lavada para recuperar la acina;

(f) se hidroliza la acina para obtener hidrato de hidracina y regenerar la metiletilcetona, purgando al mismo tiempo los heterociclos de la familia de las pirazolininas;

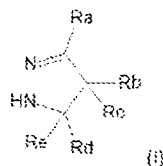
(g) eventualmente, se recicla a la etapa (a) la metiletilcetona obtenida en la etapa (f);

(h) se recicla la purga de los heterociclos de la familia de las pirazolininas obtenida en la etapa (f) a al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g).

La purga de los heterociclos de la familia de las pirazolininas obviamente incluye dichos heterociclos, pero también puede comprender acina, hidrazona y agua. Dicha purga está, en particular, en forma acuosa.

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

En particular, se entiende por «heterociclos de la familia de las pirazolinas» un anillo de pirazolina sustituido en al menos uno de sus átomos de carbono, en particular un anillo de pirazolina con la siguiente fórmula (I):



en la que Ra, Rb, Rc, Rd y Re pueden seleccionarse independientemente unos de otros entre H y alquilos (C₁-C₂₀); siendo al menos uno de los radicales Ra, Rb, Rc, Rd y Re un alquilo (C₁-C₂₀).

La expresión «alquilo (C₁-C₂₀)» se refiere a hidrocarburos alifáticos saturados, que pueden ser lineales o ramificados y comprenden de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, los alquilos comprenden de 1 a 4 átomos de carbono, o incluso de 1 a 2 átomos de carbono. Se pueden mencionar, por ejemplo, metilo y etilo. Por «ramificado» se entiende que un grupo alquilo está sustituido en la cadena alquílica principal.

En particular, se entiende por acina la acina de metiletilcetona, también denominada mecacina.

Etapla (a): Formación de la acina de 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 acina, es decir, la acina de metiletilcetona.

El amoniaco puede ser anhidro o estar en solución acuosa.

El agua oxigenada se puede usar en su forma comercial habitual, por ejemplo, en solución acuosa entre el 30 % y el 90 % en peso de H₂O₂. Ventajosamente, se pueden añadir uno o varios estabilizantes habituales de las soluciones de peróxido, por ejemplo, ácido fosfórico, pirofosfórico, cítrico, nitrilo-triacético, etilendiaminotetraacético o las sales de amonio o metal alcalino de estos ácidos. La cantidad que se ha de usar está ventajosamente comprendida entre 10 y 1000 ppm y, preferiblemente, entre 50 y 250 ppm del conjunto de los reactivos y de la solución que comprende al menos un activador en la entrada del reactor.

Por «activador» se entiende un compuesto que permite activar el agua oxigenada, es decir, un compuesto tal que se pueda producir acina a partir de amoniaco, agua oxigenada y metiletilcetona.

Este activador puede seleccionarse entre oxiácidos orgánicos o inorgánicos, sus sales de amonio y sus derivados: anhídridos, ésteres, amidas, nitrilos, peróxidos de acilo o sus mezclas. Ventajosamente, se usan amidas, sales de amonio y nitrilos.

A modo de ejemplo, cabe mencionar:

(i) amidas de ácidos carboxílicos de fórmula R₅COOH en la que R₅ 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,

(ii) amidas de ácidos policarboxílicos de fórmula R₆(COOH)_n en la que R₆ representa un radical alquilenos que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n es un número entero superior o igual a 2, R₆ puede ser un enlace simple, por lo que n es 2.

Los radicales R₅ y R₆ pueden estar sustituidos por halógenos, grupos OH, NO₂ o metoxi. También se pueden mencionar las amidas de los ácidos orgánicos de arsénico. Los ácidos orgánicos de arsénico son, por ejemplo, el ácido metilarsonico, el ácido fenilarsonico y el ácido cacodílico.

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

Entre las sales de amonio, se usan ventajosamente sales de hidrácidos, de oxiácidos minerales, de ácidos arilsulfónicos, de ácidos de fórmulas R₅COOH o R₆(COOH)_n, estando R₅, R₆ y n definidos anteriormente, ácidos orgánicos de arsénico. Las sales de amonio preferidas son formiato, acetato, monocloroacetato, propionato, fenilarsonato y cacodilato.

Entre los nitrilos, se pueden mencionar ventajosamente los productos de fórmula $R_7(CN)_n$, 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 por grupos que no se oxiden en el reactor de la etapa (a), por ejemplo, halógenos, grupos carboxílicos, ésteres carboxílicos, nitro, amina, hidroxilo o ácido sulfónico.

Los nitrilos preferidos son acetonitrilo y propionitrilo.

La solución que comprende al menos un activador se forma disolviendo uno o más productos seleccionados entre oxiácidos orgánicos o inorgánicos, sus sales de amonio y sus derivados: anhídridos, ésteres, amidas, nitrilos, peróxidos de acilo o sus mezclas tal como se definieron anteriormente. Ventajosamente, se usan amidas, sales de amonio o los nitrilos anteriores. De una manera particularmente preferida, se usa un único activador, que es acetamida.

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

También se usan ventajosamente dioles y, más particularmente, dioles que contengan de 2 a 5 átomos de carbono. Pueden mencionarse, por ejemplo, glicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3 y 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol.

Según un modo de realización, dicha solución es una solución alcohólica de un ácido orgánico de arsénico y se describe en la patente EP 0 070 155.

Según otro modo de realización, dicha solución es una solución acuosa de una amida de ácido débil y de la sal de amonio correspondiente a este ácido, tal como se describe en la patente EP 0 487 160.

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

En el caso de los ácidos policarboxílicos, estos son ácidos cuya constante de la primera ionización es inferior a 3×10^{-3} .

A modo de ejemplo, se pueden mencionar los ácidos carboxílicos de fórmula R_8COOH 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, los ácidos policarboxílicos de fórmula $R_9(COOH)_n$ en la que R_9 representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y siendo n un número superior o igual a 2, R_9 puede ser un enlace simple, entonces n es igual a 2. Los radicales R_8 y R_9 pueden estar sustituidos por halógenos, grupos OH, NO_2 o metoxi. Se usan preferiblemente acetamida, propionamida, *n*-butiramida o isobutiramida.

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

No estaría fuera del alcance de la invención formar la sal de amonio *in situ*, es decir, usando el correspondiente ácido carboxílico que da la sal de amonio por reacción con amoníaco.

Las proporciones de la amida y la sal de amonio correspondiente pueden variar dentro de amplios límites. Normalmente, se usan de 1 a 25 partes de la sal de amonio para 5 partes de amida y preferiblemente de 2 a 10.

Los reactivos se pueden usar en cantidades estequiométricas. Sin embargo, se pueden usar, por mol de agua oxigenada, de 0,2 a 5 moles y preferiblemente de 1,5 a 4 moles de metiletilcetona; de 0,1 a 10 moles y preferiblemente de 1,5 a 4 moles de amoníaco. 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 acina. Las proporciones de los reactivos establecidas anteriormente permiten obtener una conversión total del agua oxigenada y una producción de acina correspondiente a más del 50 % del agua oxigenada implicada y que puede alcanzar el 90 %.

La puesta en contacto del agua oxigenada, el amoníaco o la metiletilcetona con la solución que comprende al menos un activador se puede llevar a cabo de cualquier manera.

Es posible operar en un medio homogéneo o en un medio que asegure al menos una solubilización suficiente de los reactivos para poder obtener acina. La reacción puede tener lugar en un intervalo de temperaturas muy amplio, por ejemplo, entre 0 °C y 100 °C, y se opera ventajosamente entre 30 °C y 70 °C. Aunque es posible operar a cualquier presión, es más sencillo hacerlo a presión atmosférica, pero es posible aumentarla hasta aproximadamente 10 bares si es necesario para mantener preferiblemente la reacción de la etapa (a) en la fase líquida.

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

Es posible utilizar todo tipo de reactores, agitados o no agitados, o incluso de capacidades simples, que pueden disponerse en paralelo, en serie, en cocorriente o en contracorriente, o cualquier combinación de estas posibilidades.

Tras la reacción de la etapa (a), se obtiene así una mezcla de reacción que comprende la acina formada, eventualmente la metiletilcetona que no haya reaccionado, eventualmente el o los activadores y eventualmente otros subproductos o impurezas.

Etapa (b): Separación de fases

La fase acuosa que comprende el o los activadores se separa de la fase orgánica que comprende la acina formada y eventualmente la metiletilcetona que no haya reaccionado, por medios convencionales tales como extracción líquido-líquido, destilación, decantación o cualquier combinación de estas posibilidades. Preferiblemente, se usa la decantación.

La fase orgánica obtenida puede comprender acina y metiletilcetona que no haya reaccionado, activador o activadores y eventualmente impurezas.

Etapa (c): Reciclaje de la fase acuosa

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

Las etapas (a), (b) y (c) se describen, por ejemplo, en las patentes EP 399 866 y EP 518 728.

Etapa (d): Lavado de la fase orgánica

La etapa de lavado de la fase orgánica obtenida en la etapa (b) es una etapa que puede llevarse a cabo usando 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 llevar a cabo en una columna de retrolavado.

Preferiblemente, el lavado se lleva a cabo a contracorriente mediante la purga de los heterociclos de la familia de las pirazolininas realizada en la etapa (f) de hidrólisis, eventualmente después de añadir agua. El lavado puede llevarse a cabo mediante la totalidad o parte de dicha purga. Aun más preferiblemente, la purga es suficiente para llevar a cabo el lavado, sin añadir agua, lo que en particular permite ahorrar una entrada adicional de agua en el proceso. Por ejemplo, la purga de heterociclos de la familia de las pirazolininas tal como se definió anteriormente se añade en la cabeza de la columna y la fase orgánica que se ha de lavar se añade al pie de la columna. El o los activadores que aún puedan estar contenidos en la fase orgánica pasan así por la fase de lavado acuosa (o sea, la purga de los heterociclos de la familia de las pirazolininas).

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

Etapa (e): Destilación de la fase orgánica

La etapa de destilación de la fase orgánica lavada es una etapa que se puede llevar a cabo usando 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), en particular en una columna de destilación.

La etapa de destilación permite separar la acina de los heterociclos de la familia de las pirazolinas tales como se definieron anteriormente y otras impurezas pesadas, con un alto punto de ebullición. Estos subproductos se recuperan al pie de la columna, por ejemplo.

5 La etapa de destilación también sirve para separar la acina formada en la etapa (a) de la metiletilcetona que no haya reaccionado, que se puede recuperar en la cabeza de la columna. Es posible reciclar la metiletilcetona recuperada de este modo a la etapa (a) de síntesis de acina.

10 De este modo, al final de las etapas de lavado y destilación, se obtiene una fase orgánica purificada, que comprende acina.

Etapas (f): Hidrólisis de acina, regeneración de MEK y purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas

15 Hidrólisis de acina y regeneración de metiletilcetona

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

20 La hidrólisis se puede llevar a cabo en una columna de destilación con material de relleno o con bandejas, que funcione preferiblemente a una presión de 2 a 25 bares y con una temperatura de pie comprendida entre 150 °C y 200 °C.

25 Aunque las columnas convencionales con material de relleno pueden ser adecuadas, generalmente se usan columnas con bandejas. Dependiendo del tiempo de permanencia admitido en las placas y de la presión y, por lo tanto, de las temperaturas a las que se opera, el número de bandejas puede variar enormemente. En la práctica, cuando se opera a una presión de 8 a 10 bares, el número de bandejas necesarias es del orden de 40 a 50.

30 Tras la hidrólisis, se obtienen:

- en la cabeza, metiletilcetona, en particular en forma de azeótropo con agua, y
- al pie, una solución acuosa de hidrato de hidracina.

35 La hidrólisis de las acinas es conocida. Por ejemplo, E.C. GILBERT, en un artículo del Journal of American Chemical Society, vol. 51, páginas 3397-3409 (1929), describe las reacciones equilibradas para la formación de acina y las reacciones de hidrólisis de esta última y proporciona los parámetros termodinámicos del sistema en el caso de acinas solubles en agua. Por ejemplo, la hidrólisis de la acina de acetona se describe en el documento US 4 724 133. Con respecto a las acinas que son insolubles en soluciones acuosas (por ejemplo, la acina de metiletilcetona), la hidrólisis debe llevarse a cabo en una columna reactiva, de modo que, separando continuamente la metiletilcetona en la cabeza de la columna de destilación y el hidrato de hidracina al pie de la columna, se pueda lograr una hidrólisis total. Por supuesto, este sistema funciona mejor cuando se trabaja de forma continua, tal como se describe en las patentes FR 1 315 348 o GB 1 211 54 7, o incluso en la patente US 4 725 421.

En todas estas patentes, la reacción se lleva a cabo en una columna de destilación con material de relleno o, mejor aun, con bandejas que funcione a una presión de 2 a 25 bares y con una temperatura de pie de 150 °C a 200 °C.

50 Cuando se trabaja con acina pura, es decir, obtenida, por ejemplo, a partir de hidrato de hidracina y metiletilcetona, se observa realmente, trabajando de acuerdo con estas patentes, que se obtienen soluciones diluidas de hidrato de hidracina con un buen rendimiento.

55 En esta columna, se llevan a cabo la hidrólisis de la acina y la separación del hidrato de hidracina de la metiletilcetona. Estas condiciones son conocidas. Los expertos en la técnica determinan fácilmente el número de bandejas o la altura de material de relleno, así como los puntos de alimentación de acina y agua. Al pie se obtienen soluciones con un 30 % o incluso hasta un 45 % en peso de hidrato de hidracina. Por ejemplo, la relación molar agua/acina 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 del pie de la columna puede estar comprendida entre 150 °C y 200 °C, preferiblemente entre 175 °C y 190 °C. La presión es una función de la temperatura de ebullición de la acina, el agua y la cetona. Tal hidrólisis también se describe en los documentos US 4 725 421 y WO 00/37357.

65

Purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas

Según la invención, los heterociclos de la familia de las pirazolinas se purgan durante la etapa (f) de hidrólisis.

5 Dependiendo del número de bandejas o la altura de material de relleno, la posición de la alimentación de acina y la posición de la alimentación de agua, el reflujo, la naturaleza de la acina, etc., un experto en la técnica puede determinar fácilmente en qué parte de la columna se obtiene la concentración máxima de heterociclos de la familia de las pirazolinas. De hecho, es más sencillo purgar dichos heterociclos tomándolos del lugar donde su concentración es máxima, por ejemplo, en una o varias bandejas. Es posible tomarlos de forma
10 continua o discontinua, preferiblemente de forma continua.

La cantidad que se ha de tomar se puede determinar fácilmente mediante análisis por cromatografía en fase gaseosa de la concentración de estos heterociclos.

15 Preferiblemente, la purga de los heterociclos de la familia de las pirazolinas se lleva a cabo mediante toma, preferiblemente mediante toma lateral continua.

Etapla (g): Reciclaje de metiletilcetona regenerada

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

Etapla (h): Reciclaje de la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas

25 Preferiblemente, la etapa (h) de reciclaje se lleva a cabo de forma continua. Es posible reciclar la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas obtenida en la etapa (f) a al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g) del proceso según la invención, preferiblemente a al menos una de las etapas (c), (d) o (g). Incluso más preferiblemente, la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas obtenida en la etapa (f) se recicla a la etapa (d) de lavado de la fase orgánica.

30 Por lo tanto, la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas se puede reciclar:

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

Descripción de las figuras

40 Figura 1: Proceso para preparar hidrato de hidracina según la invención

La Figura 1 representa un ejemplo de implementación industrial del proceso según la invención.

45 **A** representa la etapa (a) de síntesis de mecacina, la corriente 1 comprende amoniaco, agua oxigenada, así como 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 de 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 metiletilcetona
50 regenerada durante la etapa de hidrólisis y recuperada en la salida de la columna de hidrólisis E según la etapa (g).

B representa un decantador en la salida de la etapa (a) de síntesis de acina que recibe la mezcla de reacción 2. Permite separar la fase orgánica que contiene la mecacina bruta 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
55 (b).

C representa una columna de lavado a contracorriente según la etapa (d). La fase orgánica, la corriente 3, se introduce en la parte inferior de la columna C y se lava en contracorriente con la corriente 10 correspondiente
60 a la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas extraída de las bandejas de la columna de hidrólisis de acina, E, según la etapa (h). La corriente 12, correspondiente a la fase acuosa en la salida de la columna de lavado C, se devuelve entonces a la sección G correspondiente a la etapa de regeneración térmica y concentración de la fase acuosa con la corriente 4.

65

La fase orgánica lavada, la corriente 5, se envía para su purificación a una columna de destilación **D** según la etapa (e). Esta columna permite recuperar en la cabeza una pequeña cantidad de metiletilcetona reciclada en A y permite eliminar en el pie los heterociclos de la familia de las pirazolinas presentes en la acina (no representado).

5

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

10

Tras la etapa de hidrólisis (f), en la cabeza, tras la condensación de los vapores y la decantación en F, se obtiene la corriente 8, que comprende principalmente metiletilcetona, agua y una pequeña cantidad de acina. Esta fase se recicla a la etapa de síntesis de acina A.

15

La fase acuosa decantada, la corriente 9, se devuelve a la columna de hidrólisis en la cabeza. La corriente 11 corresponde a la solución de hidrato de hidracina obtenida y recuperada al pie de la columna.

Los ejemplos se dan a título puramente ilustrativo y no son limitativos de la invención.

Ejemplos

20

Ejemplo 1: Proceso de preparación según la invención

Se implementa el proceso tal como se ha descrito para la Figura 1.

25

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

Temperatura de fondo	178-190 °C
Temperatura del condensador en la cabeza	160 °C
Presión en la cabeza	7,5 a 9,7 bares absolutos
Evaporación parcial	Temperatura 200 °C, presión 16 bares
Alimentación de acina destilada 6	5000 kg/hora
Alimentación de agua 7	10 000 kg/hora

Toma de hidracina al pie 12 t/h de una solución acuosa al 22,2 % expresado como hidrato de hidracina (o 14,2 % expresado como hidracina N_2H_4)

30

Tras la etapa de hidrólisis (f), en la cabeza, tras la condensación de los vapores y la decantación, se toman aproximadamente 6500 kg/hora de fase orgánica, corriente 8, que comprende principalmente metiletilcetona, agua y una pequeña cantidad de acina. Esta fase se recicla a la etapa de síntesis de acina A.

35

La fase acuosa decantada, la corriente 9, se devuelve a la columna de hidrólisis en la cabeza.

Se lleva a cabo una purga, corriente 10, en las bandejas de la columna de hidrólisis con un caudal de 1477 kg/h, en el lugar donde se acumulan los heterociclos de la familia de las pirazolinas. Esta purga se devuelve a la columna de lavado C para lavar la fase orgánica resultante del separador B.

40

La relación detallada de los caudales y los análisis realizados alrededor de la columna de lavado C se presentan en la tabla 1:

Tabla 1	columna de lavado C de acina bruta					
	fase orgánica			fase acuosa		
	entrada	salida	ganancia	entrada	salida	ganancia
corriente nro.	3	5	5 - 3	10	12	12 - 10
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MEC	315	370		0,3	18	

Tabla 1	columna de lavado C de acina bruta					
	fase orgánica			fase acuosa		
	entrada	salida	ganancia	entrada	salida	ganancia
MEC-acina	5416	5565	150	75	38	-37
MEC-hidrazona	0	0		89	2	-88
pirazolinás	5	37	32	28	0	-28
Acetamida	46	0		0	49	
AGUA	49	318		1137	777	
corriente total	7006	7401		1477	892	

5 Se puede ver que durante el lavado de la corriente de acina 3 mediante la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinás 10, los heterociclos de la familia de las pirazolinás contenidos en la purga 10 se transfieren de manera casi cuantitativa a la corriente de acina 5 en la salida de la columna de lavado.

10 Se puede ver que, de este modo, se recuperan 150 kg/h de acina en la fase orgánica (corriente 5) durante el lavado de la corriente 3 mediante la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinás 10. Salvo por las incertidumbres de los análisis, esto corresponde a la recuperación de 37 y 88 kg de acina e hidrazona contenidos en esta purga 10.

Las pirazolinás se eliminan durante la purificación de la acina mediante la destilación de la corriente 5, proporcionando la acina destilada 6, al pie de la columna de destilación con los residuos pesados.

15 La solución de hidrato de hidracina (que contiene el 22,2 % de hidrato de hidracina o el 14,1 % de hidracina N₂H₄) obtenida al pie de la columna (corriente 11) contiene ahora sólo una concentración de pirazolina muy baja que no causa problemas de coloración en la solución final de hidrato de hidracina obtenida después de la concentración en el proceso.

20 El balance también se lleva a cabo alrededor de la columna de hidrólisis E y se presenta en la tabla 2:

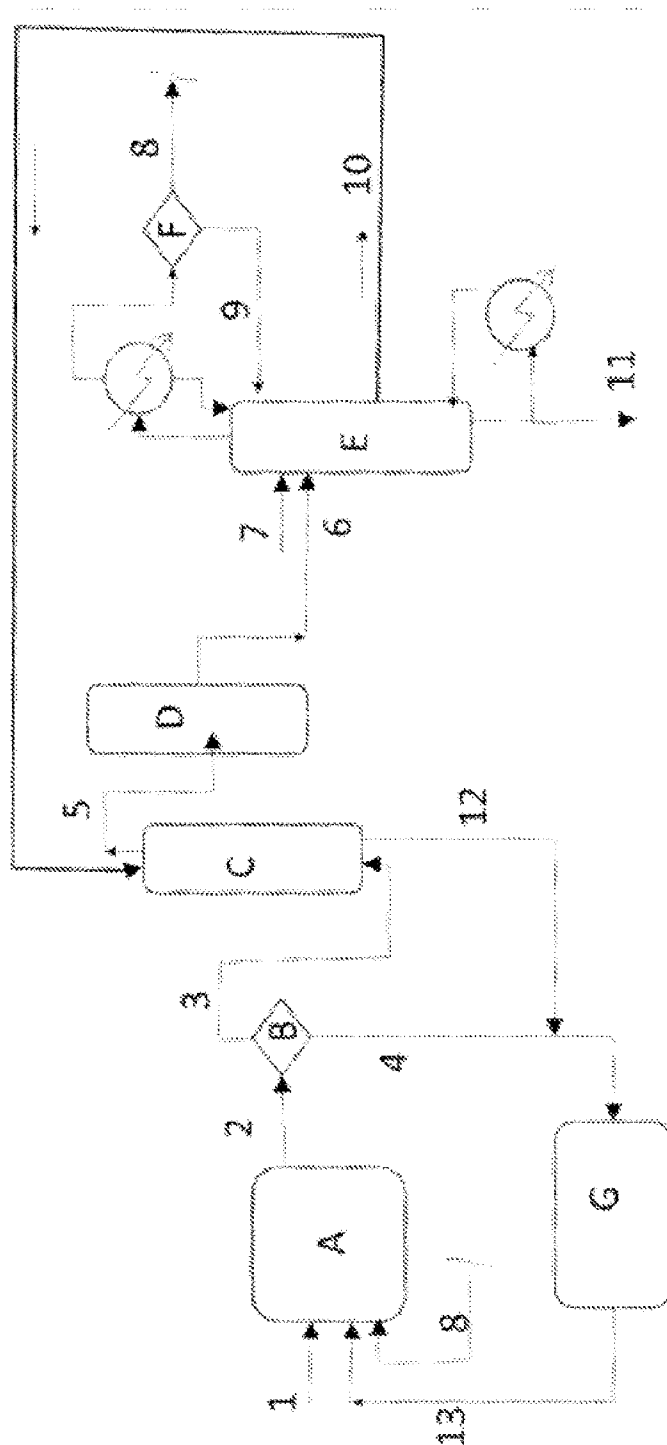
	columna de hidrólisis E					
	<u>acina lavada</u>	<u>acina lavada destilada</u>	<u>purga de pirazolina</u>	<u>MEC reciclada</u>	AGUA	<u>Hidrato de hidracina</u>
corriente nro.	5	6	10	8	7	11
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MEC	370	21	0,3	5206		0
MEC-acina	5565	5523	75	404		0
MEC-hidrazona	0	0	89	0		6
pirazolinás	37	3	28	0	0	2
Acetamida	0	0	0	0		0
AGUA	318	21	1137	849	11 000	7768
hidracina N ₂ H ₄	0	0	0	0	0	1305
impurezas div QSP	792	136	0	330	0	104
corriente total	7401	5987	1477	6789	11 000	9186

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar hidrato de hidracina que comprende las siguientes etapas:
 - 5 (a) se hacen reaccionar amoníaco, peróxido de hidrógeno y metiletilcetona en presencia de una solución que comprende al menos un activador para formar una acina
 - (b) a partir de la mezcla de reacción resultante de la etapa (a), se separa lo siguiente:
 - 10 - la fase acuosa que comprende el o los activadores; y
 - la fase orgánica que comprende la acina formada y eventualmente la metiletilcetona que no haya reaccionado;
 - 15 (c) eventualmente, se recicla a la etapa (a) la fase acuosa después de un eventual tratamiento;
 - (d) se lava la fase orgánica, preferiblemente a contracorriente;
 - (e) se destila la fase orgánica lavada para recuperar la acina;
 - 20 (f) se hidroliza la acina para obtener hidrato de hidracina y regenerar la metiletilcetona, purgando al mismo tiempo los heterociclos de la familia de las pirazolinas;
 - (g) eventualmente, se recicla a la etapa (a) la metiletilcetona obtenida en la etapa (f);
 - 25 (h) se recicla la purga de los heterociclos de la familia de las pirazolinas obtenida en la etapa (f) a al menos una de las etapas (a), (b), (c), (d) o (g).
- 30 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que se recicla la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas obtenida en la etapa (f) a al menos una de las etapas (c), (d) o (g).
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas obtenida en la etapa (f) se recicla a la etapa (d) de lavado de la fase orgánica.
- 35 4. Proceso según la reivindicación 3, en el que la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas es suficiente para llevar a cabo dicho lavado de la fase orgánica, sin añadir agua.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la purga de heterociclos de la familia de las pirazolinas se lleva a cabo mediante toma, preferiblemente mediante toma lateral
- 40 continua.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (h) de reciclaje se lleva a cabo de forma continua.
- 45 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los heterociclos de la familia de las pirazolinas son 3,5-dietil-5-metil-pirazolina y 3,4,5-trimetil-5-etil-pirazolina.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (f) de hidrólisis de la acina y de regeneración de la metiletilcetona se lleva a cabo en una columna de destilación con material de relleno o con bandejas, que funciona preferiblemente a una presión de 2 a 25 bares y con una
- 50 temperatura de pie de 150 °C a 200 °C.
9. Proceso de la reivindicación 8, en el que el contenido de heterociclos de la familia de las pirazolinas es inferior o igual al 5 % en peso, más preferiblemente entre el 1 % y el 3 % en peso, con respecto al peso total de la fase líquida presente en las bandejas de la columna o en las partes de la columna de hidrólisis
- 55 en las que dicho contenido es máximo.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho activador es acetamida.
- 60

DIBUJOS

1

**FIGURA 1**