

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

MONOGRAFIA DE LA HIDRAZINA NH_2NH_2

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

QUE PRESENTA

JUAN MENDEZ VIVAR

DIRECTOR: DR. HUGO TORRENS M.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

CAPITULO 1:	Introducción y Generalidades	1
1.1	Introducción	2
1.2	Generalidades	5
1.2a	Propiedades Físicas y Químicas	6
1.2b	Usos de la Hidrazina	10
1.2c	Derivados Inorgánicos	13
1.2d	Derivados Orgánicos	16
CAPITULO 2:	Procesos de Obtención de Hidrazina	24
2.1	Proceso Raschig	25
2.2	Proceso Bayer	37
2.3	Procesos Basados en Urea	69
2.4	Procesos Quimionucleares	81
2.5	Producción Directa de Hidrazina anhidra	96
2.6	Otros Procesos para Obtener -- Hidrazina	114
CAPITULO 3:	Tratamientos Posteriores Para Soluciones Obtenidas de Hidrazina.	116
3.1	Recuperación de hidrazina del licor de reacción	117
3.2	Concentración de soluciones --	

CONTENIDO

2

Diluidas de Hidrazina 125

3.3 Estabilización de Hidrazina 140

CAPITULO 4: Conclusiones 147

B i b l i o g r a f í a 151

C A P I T U L O 1.

INTRODUCCION Y GENERALIDADES

1.1 Introducción

En la actualidad, la industria química mexicana - constituye uno de los factores más importantes para el desarrollo de nuestro país. El compromiso que este hecho implica, conduce a la continua búsqueda de materias de precios - bajos y de buena calidad para la elaboración de productos - que nos permitan (algunos de ellos en forma indirecta) vivir mejor.

De manera muy particular quiero enfatizar que este trabajo se originó frente a la necesidad de iniciar una investigación que conduzca a la producción de hidrazina en México a nivel industrial a consecuencia de:

- a) los altos costos de importación y,
- b) la amplia utilidad que este producto tiene en la industria (para tratamiento de agua en calderas como eliminador de oxígeno, para la --- agricultura como herbicida, etc.).

La compañía Aquaquír, S.A. de C.V., fabricante de productos químicos para tratamiento de aguas (para la cual trabajo, y bajo cuyos auspicios ha sido posible la realización de esta tesis) ha tomado la iniciativa de estudiar la

posibilidad de producir hidrazina para lo cual era preciso reunir la información necesaria para ser analizada posteriormente, seleccionando alguno (s) de los procedimientos citados en este trabajo para proceder a la realización de pruebas a nivel laboratorio y posteriormente a escala industrial.

Considero que el objetivo primario consistente en la reunión de los principales procesos para la elaboración de hidrazina queda satisfecho con este trabajo y justifica plenamente la existencia del mismo.

Se ha pretendido tratar con objetividad el tema, enfocándolo principalmente, a los principales procesos industriales y algunos otros llevados a cabo sólo en forma experimental (a nivel laboratorio). Asimismo, se hacen notar las principales características de la hidrazina, los diferentes usos a que se destina, y los compuestos más importantes que de ella se derivan.

Puesto que se trata de un trabajo bibliográfico, no se olvidaron aspectos tales como la elaboración de hidrazina por métodos poco factibles (por la tecnología que implican tales procesos) como la producción por técnicas químico-nucleares, mismas que por otro lado son muy interesantes.

Se ofrece también una recopilación de las principales técnicas para recuperar y concentrar soluciones diluídas con objeto de obtener un producto de pureza de hasta -- 95%. Esto, por un lado implica hacer más costoso el proceso, pero también amplía el campo de aplicación del producto, ya que en algunos casos no es posible emplear hidrazina de baja concentración.

Con la firme convicción de que un trabajo bibliográfico puede aportar, si no hechos nuevos, sí el panorama ordenado de un tema particular, en este caso la hidrazina, pongo a consideración mi trabajo.

1.2 Generalidades.

La hidrazina, NH_2NH_2 fue identificada por primera vez por Fischer en 1875 bajo la forma de algunos de sus derivados orgánicos; se aisló por primera vez por Curtius en 1887. Sin embargo permaneció como una curiosidad de laboratorio hasta la Segunda Guerra Mundial. En la actualidad se conoce a la hidrazina como un producto comercial bastante notable. Es a la vez uno de los mejores combustibles para cohetes y uno de los compuestos químicos más versátiles, encontrando aplicaciones en un campo muy amplio. Se piensa que el potencial comercial más grande de la hidrazina es la síntesis de compuestos con nitrógeno.

La hidrazina es un líquido incoloro higroscópico con olor amoniacal. Se vaporiza al contacto con el aire, en proporción a su reacción con oxígeno y bióxido de carbono. Químicamente puede considerarse como la amina derivada del amoníaco NH_3 , o la diamina más simple. Con agua forma una mezcla con punto de ebullición constante.

Es un compuesto difícil de preparar; pero sus derivados orgánicos pueden sintetizarse con gran facilidad. Por eso los derivados alifáticos y arílicos de la hidrazina se prepararon y se estudiaron mucho antes de que se aislara el compuesto progenitor, el cual es un fuerte agente reductor; de aquí su uso como eliminador de oxígeno en el tratamiento de agua hervida (1). Con el agua forma un monohidra-

to, $N_2H_4 \cdot H_2O$. El compuesto como hidrazina anhidra es una base ligeramente más fuerte que el NH_4OH .

En la forma anhidra, la hidrazina tiene una tendencia ácida para reaccionar sus átomos H, lo cual cuenta para la formación de hidrazidas de metales MeN_2H_3 , con metales del Grupo I, II y III de la Tabla Periódica. Estos metalhidrazidas se pueden descomponer explosivamente con oxígeno.

La hidrazina se autooxida cuando se encuentra en contacto con oxígeno; esta reacción se cataliza por trazas de Cu^{+2} , ciertos óxidos metálicos y carbón activado. Los productos de la autooxidación son agua y diimida.

Como se anotó anteriormente; la hidrazina es un fuerte agente reductor y reducirá ciertamente metales pesados (óxidos y sales) al metal libre. Esta propiedad se usa en el plateado de espejos y la metalización de plásticos (2). Los grupos nitro se reducen a grupos amino en presencia de hidrazina.

1.2 Propiedades Físicas y Químicas (3, 4).

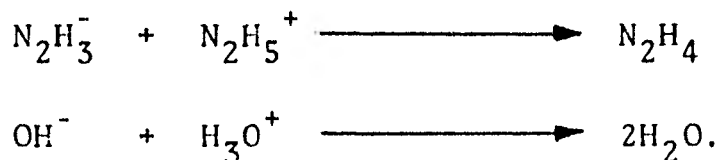
Propiedades Físicas.

Peso molecular	32.05
Punto de ebullición	113.5°C.
Punto de congelación	2.0°C.
Presión de vapor (mm. Hg a 25°C)	14.38
Densidad (en g./ml. a 0°C)	1.025
(en g./ml. a 25°C)	1.004
Índice de refracción (n_D)	1.464

Viscosidad (en centipoises a 15°C)	1.04
Constante dieléctrica (25°C)	51.7
Punto de flama (tag open cup) (°C)	52.0
Punto de flasheo	52.0
Límites explosivos en aire (% vol.)	4.6

Propiedades Químicas. (5)

La hidrazina anhidra es un buen disolvente de una gran variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos. Las soluciones compuestas de productos inorgánicos son excelentes conductores de la electricidad. Las sales de hidrazina obran como ácidos en la hidrazina, ya que aumentan la concentración del ion hidrazonio $N_2H_5^+$, mientras que las hidrazidas metálicas se comportan como bases. Reacciones de neutralización comparables a las que se producen en agua pueden representarse por los equilibrios siguientes:



La hidrazina es una sustancia básica, de gran fuerza reductora por su notable capacidad para obrar como donadora de pares de electrones y formar compuestos de coordinación. En solución acuosa, la hidrazina actúa principalmente como base monoácida que tiene las constantes

de ionización: $K_1 = 8.5 \times 10^{-7}$ a $25^\circ\text{C}.$; $K_2 = 10^{-16}.$

La hidrazina es un compuesto endotérmico y se descompone con producción de energía. Puede hacerse que la hidrazina pura sufra descomposición exotérmica a $100^\circ\text{C}.$ por medio de chispas eléctricas (6). Se disocia en nitrógeno y amoníaco a $350^\circ\text{C}.$ y en nitrógeno e hidrógeno a temperaturas más elevadas. Puede hacerse también que se produzca la descomposición sobre superficies metálicas, en especial níquel, cobalto o platino, con formación de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco. Los venenos de los catalizadores, como los sulfuros, los cianuros y los compuestos que contienen azufre inhiben esta reacción y se han propuesto como estabilizadores de la hidrazina.

La hidrazina reduce los iones de cobre, plata, oro y platino al estado elemental. Por su propiedad de reducir agentes oxidantes intensos, como el permanganato, el yodato, el yodo, el hipoyodito y el Cerio (IV), se emplea la hidrazina en análisis cuantitativo. La oxidación de hidrazina no se produce siempre con transformación en nitrógeno y agua, sino que, según las condiciones, conduce también a la formación de amoníaco y ácido hidrazoico. Las soluciones de hidrazina reaccionan con el oxígeno molecular; esto es, se autooxidan (7). Se forma peróxido de hidrógeno como compuesto

intermedio. Esta reacción es notablemente catalizada por -- vestigios de cobre disuelto; pero este efecto es contra--- restado por desactivadores metálicos, que reducen mucho --- la concentración efectiva del metal catalíticamente activo. Para estabilizar la hidrazina en el oxígeno atmosférico se emplean sulfuros, xantatos, tiocianatos, tiourea y poliari--- nas. La hidrazina es una sustancia combustible, en algunos aspectos superior a los hidrocarburos.

Es necesario evitar que la hidrazina se ponga en contacto con óxidos de elementos que se reducen fácilmente (como HgO , CuO , Co_3O_4 , y CrO_3), con óxidos porosos y produc--- tos de corrosión que tienen un carácter adsorbente, y por --- consiguiente, facilitan la oxidación, como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En tales casos puede producirse descomposición acompañada de llamas. Los recipientes usa--- dos deben estar revestidos interiormente de vidrio o de ace--- ro inoxidable y siempre escrupulosamente limpios. La infla--- mación espontánea de la hidrazina anhidra o muy concentrada puede producirse al exponerla al aire con materiales poro--- sos como radera, tejidos, cenizas y óxidos metálicos.

La hidrazina y sus soluciones acuosas son tóxi--- cas; deben adoptarse precauciones cuando se manejan o se --- usan. Los vapores atacan los ojos y el aparato respiratorio

y provocan dermatitis grave. Cuando se produzca contacto con la piel debe lavarse inmediatamente con agua abundante o con agua ligeramente acidulada (8).

1.2b Usos de la Hidrazina

Hasta hace poco tiempo, la hidrazina sólo tenía aplicación en escala de laboratorio; pero las investigaciones en curso prometen un uso más intenso en un futuro próximo. El costo y la dificultad de producción son las únicas limitaciones que se oponen a su utilización más extensa.

Por su carácter reductor potente, la hidrazina es un reactivo analítico útil. Puede usarse para separar y precipitar ciertos iones metálicos en forma de metales libres, y precipita también compuestos complejos de níquel cobalto y cadmio, que pueden usarse para la determinación cuantitativa de esta sustancia (9). El sulfato de hidrazina es un patrón primario para ciertos reactivos oxidimétricos y acidimétricos.

En la acción reductora de la hidrazina se funda su uso como antioxidante, como revelador fotográfico y en la preparación de catalizadores metálicos y de revestimientos

metálicos para superficies no conductoras.

La hidrazina y las hidrazinas sustituidas han hallado aplicación en el campo de los plásticos, en la fabricación de caucho, de insecticidas y fungicidas, y productos intermedios de colorantes. Se han usado también en síntesis orgánicas, como la reacción de Curtius, la reducción de Wolf-Kishner, la hidrólisis de diimidas sustituidas y las deshalogenaciones. La hidrazina puede ser útil en la síntesis de compuestos nitrogenados heterocíclicos.

Es probable que el mayor ímpetu en el desarrollo de la química de la hidrazina y en el perfeccionamiento de la producción se encuentre en su utilidad como combustible para los proyectiles guiados. Es un combustible ideal para aparatos de propulsión a chorro y para cohetes, pues la combustión completa con formación de nitrógeno y agua da una mezcla de productos con peso molecular promedio bajo.

Es muy eficiente cuando se emplea con oxígeno líquido, con peróxido de hidrógeno muy concentrado o con ácido nítrico fumante. Los alemanes la mezclaron con metanol y agua y añadieron una pequeña cantidad de cianocuprato de potasio, $K_2Cu(CN)_3$, para evitar el retardo en la inflamación y facilitar el funcionamiento suave en los rotores de

propulsión a chorro (13).

A continuación se resumen ordenadamente los usos más comunes que se dan actualmente a la hidrazina.

- a).- Medicina: antibacterianos, drogas antihipertensión, drogas antidepresivas, antihistaminas y tratamiento de tuberculosis.

- b).- Agricultura: hidrazina maleica y aminotriazol (reguladores de crecimiento y herbicidas) (10, 11, 12).

- c).- Polímeros: agente de soplado para plásticos de olefinas y hule, agentes de cura para recubrimientos epoxi y catalizadores de polimerización.

- d).- Petróleo: antioxidante, recuperación de catalizadores de platino, eliminador de mercaptanos, eliminador de bióxido de carbono e inhibidor de corrosión (14).

- e).- Metales: laminado metálico de vidrio y plástico; procesamiento de metales radioactivos y como agente antiempañante (15).

f).- Procesamiento químico: eliminador de cloro en ácido clorhídrico e inhibidor de polimerización en procesamiento de hidrocarburos.

g).- Jabones y detergentes: antioxidante.

h).- Industria: como eliminador de oxígeno (16, 17, 18, 19).

La aplicación se basa en la siguiente reacción:



;

El contenido total de sólidos del agua en un calentador no aumenta. La hidrazina ayuda a formar y mantener una capa adherente de magnetita Fe_3O_4 sobre las superficies de hierro, protegiéndolo así de la corrosión. El producto de descomposición de la hidrazina, NH_4OH previene la corrosión, aumentando el pH en las líneas de vapor y condensado.

1.2c Derivados Inorgánicos.

Sales de Hidrazina.

De las dos series de sales forradas por la hidrazina, las sales binarias sencillas $N_2H_4 \cdot HA$, se caracterizan por su estabilidad en solución. Son más solubles que las sales diácidas, $N_2H_4 \cdot 2HA$, que existen solamente en estado sólido. Las sales de hidrazina se parecen a las sales de amonio correspondientes más que a las de diaminas orgánicas. En general, son muy solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos. Casi todas las sales de hidrazina se funden con descomposición; las derivadas de un ácido oxidante pueden descomponerse violentamente y deben manejarse con cuidado ($N_2H_4 \cdot HNO_3$, $N_2H_4 \cdot HClO_3$, y $N_2H_4 \cdot HClO_4$). Pueden obtenerse soluciones de las sales hidrazinas neutralizando soluciones acuosas de hidrazina con ácidos.

Sulfatos (20, 21). El Sulfato $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, puede obtenerse directamente de la solución de síntesis añadiendo ácido sulfúrico. Es soluble en la proporción de 1.7 gramos por 100 g. de agua a $0^\circ C.$, y es menos soluble si se emplea en exceso el ácido sulfúrico. Puede purificarse fácilmente por recristalización de una solución caliente. Se ha propuesto como patrón acidimétrico y oxidimétrico primario. Se funde a $254^\circ C.$ con descomposición. El sulfato de dihidrazina es muy soluble en agua.

Clorhidratos. El diclorhidrato de hidrazina, ---

$N_2H_4 \cdot 2HCl$ cristaliza de una solución acuosa de hidrazina y añadiendo en exceso ácido clorhídrico. Se funde a $189^\circ C$. El monoclorhidrato, $N_2H_4 \cdot HCl$, es muy soluble en agua y - funde a $92^\circ C$.

Nitratos. Se conocen un mononitrato y un dini---trato, pero sólo el primero, llamado comúnmente nitrato ---de hidrazina, es estable con un punto de fusión de $70.7^\circ C$. El nitrato de hidrazina puede hacerse detonar. En estado -de fusión reacciona más vigorosamente con los metales que -el nitrato de amonio. Forma mezclas eutécticas de punto de fusión bajo con los nitratos alcalinos y alcalinotérreos y con el nitrato de amonio.

Sales Dobles. La hidrazina forma, como el amoniaco, sulfatos dobles $(N_2H_4) \cdot H_2SO_4 \cdot MSO_4$ (donde $M = Cu, Zn, Cd, Co, Ni$); alumbres como $N_2H_4 \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; una -gran variedad de cloruros dobles, $x (N_2H_4 \cdot HCl) \cdot y --MCl_2$ donde $M = Cu, Hg, Cd, Zn, Sn, Fe, Mn$.

Compuestos de coordinación. La hidrazina actúa -principalmente como una molécula bidentada, pues el número de moléculas de hidrazina coordinada suele ser la mitad del --número de coordinación del ion metálico. Los hidrazinatos de compuestos de metales nobles existen en número limitado

por la naturaleza reductora de la hidrazina. Las tentativas hechas para preparar complejos de Cobalto (III) y Platino (IV) no han tenido éxito. Sin embargo la hidrazina estabiliza los compuestos de Cromo (II). Son complejos típicos de la hidrazina los siguientes: $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ y $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

1.2d Derivados Orgánicos (22).

Uno cualquiera de los átomos de hidrógeno de la hidrazina, o todos ellos pueden ser reemplazados por grupos orgánicos para dar hidrazinas sustituidas con las fórmulas generales RNHNH_2 , R_2NNH_2 , PNHNHR , R_2NNHR , o R_2NNR_2 . Las hidrazinas monosustituidas se conocen como compuestos hidrazino, y las sim-disustituidas se llaman compuestos hidrazo. La condensación con compuestos carbonilo produce hidrazonas, R:NNH_2 o azinas, R:NN:R . La acilación de la hidrazina forma hidrazidas, que pueden ser primarias RCONHNH_2 , o secundarias RCONHNHCOR .

Las hidrazinas son análogas a las aminas; pero los derivados que conservan un amino libre pueden todavía tomar parte en reacciones características de la hidrazina.

Sus propiedades químicas dependen de la naturaleza de los sustituyentes; la alquilación aumenta la basicidad; la introducción de residuos no saturados, aromáticos o ácidos la disminuye.

El uso de los derivados de la hidrazina como reactivos analíticos es bien conocido. Su uso como agentes reductores permite preparar aminas y aldehídos partiendo de ésteres y reducir el oxígeno del carbonilo y ciertos compuestos nitro. La hidrazina es especialmente útil para sintetizar productos que contienen nitrógeno, como anillos heterocíclicos, resinas y compuestos alifáticos azoicos y diazoicos, algunos de los cuales no pueden prepararse de ninguna forma.

Hidrazinas Sustituidas (23,24).

Hidrazinas primarias. - Las hidrazinas monosustituidas (compuestos hidrazino) y las hidrazinas as-disustituidas se parecen mucho a la sustancia de que proceden. -- Las de peso molecular bajo son líquidos incoloros que desprenden humos en el aire y se disuelven en agua con producción de calor. Los derivados alquílicos son bases monoácidas fuertes, muy reductoras. Las hidrazinas aromáticas, --

correspondientes son insolubles en agua y en los álcalis, -
solubles en ácidos diluídos y disolventes orgánicos. Son -
bases mucho más estables que los derivados alquílicos y son
agentes reductores más suaves.

Compuestos hidrazo. Las hidrazinas sim-disusti--
tuidas (compuestos hidrazo) están íntimamente relacionadas
con los compuestos azoicos $RN:NR$, de los cuales pueden obte-
nerse por reducción y en los cuales pueden convertirse por
oxidación. Las propiedades físicas de los hidrazohidrocar-
buros alifáticos son semejantes a las de los isómeros asimé-
tricos; pero sus puntos de ebullición son más altos. Los -
hidrazoderidados son fuertemente básicos; los de peso mole-
cular bajo son líquidos higroscópicos miscibles con el ----
agua. Las dialquilhidrazinas sencillas se vuelven amari---
llas por la acción del aire y reducen la solución de Fehling
cuando se calientan suavemente. Su potencia reductora es -
proporcional a su basicidad.

Los compuestos hidrazo aromáticos son insolubles
en agua, en ácidos diluídos y en álcalis. Son incoloros --
cuando son puros; pero en contacto con el aire toman color
amarillo o rojizo.

Hidrazinas trisustituidas (25). Las propiedades

de las hidrazinas trisustituidas y tetrasustituídas son bastante diferentes de las de los derivados monosustituídos y disustituídos. Las trialquilhidrazinas son líquidos estables, débilmente básicos, insolubles en agua y en los álcalis, pero solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Las trietilhidrazinas y las tripropilhidrazinas se disuelven en ácidos minerales concentrados, pero los miembros más altos de la serie son insolubles. Tanto los compuestos trialquílicos como los arilalquílicos reducen la solución de Fehling con dificultad. La trifenilhidrazina no posee carácter básico. Es fácilmente transformada por ácidos en N-fenilbencidina.

Hidrazinas tetrasustituidas (26). Las tetraalquilhidrazinas conocidas hasta ahora son líquidos incoloros, insolubles en agua o en los álcalis, muy poco solubles en ácido minerales, pero solubles en casi todos los disolventes orgánicos. Son bases muy débiles y no forman sales cristalinas.

Los compuestos tetraarílicos correspondientes son sólidos cristalinos estables en la oscuridad en el estado sólido. Poseen extraordinaria capacidad para formar radicales libres. Calentándolos en disolventes orgánicos, se disocian en radicales diarilamínicos intensamente coloreados

que contienen nitrógeno divalente por donde se unen con óxido nítrico, trifenilmetilo y otros radicales libres. La p-dimetiliminofenilhidrazina se disocia en un 10% en una solución de benceno y 21% en nitrobenceno. Las tetraarilhidrazinas no poseen carácter básico en el sentido ordinario, pero se disuelven en ácido sulfúrico concentrado con un color azul intenso o violeta. Compuestos coloreados semejantes se forman tratando la solución etérea con ácido clorhídrico, sulfúrico o bromo.

Hidrazonas y azinas (27).

Casi todas las hidrazonas y azinas son sólidos -- cristalinos difícilmente solubles en agua que se hidrolizan con más o menos facilidad para convertirse en hidrazina y el compuesto carbonilo del que se derivan. Las hidrazonas son bases fuertes en la serie alifática y bases débiles en la serie aromática. Las azinas aromáticas son neutras.

Las ozasonas son dihidrazonas que tienen los dos grupos de hidrazonas unidos a dos átomos de carbono adyacentes. Las fenilosazonas han desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química del azúcar; por ejemplo: la conversión de una aldosa a una cetona puede realizarse - pasando por la fenilosazona.

Las fenilosazonas se forman calentando el azúcar en solución acuosa con clorhidrato de fenilhidrazina en exceso y acetato de sodio.

Las osazonas son compuestos amarillos, por lo general poco solubles en agua, que cristalizan excelentemente. Tienen mucha importancia para la separación y la caracterización de los azúcares.

Hidrazidas. También llamadas acilhidrazinas, se caracterizan por el grupo $-\text{CON}^1\text{N}^2$. Resultan de la acción de la hidrazina sobre ésteres, cloruros de acilo o amidas, y pueden ser monoacíclicas (primarias), RCONHNH_2 , o diacíclicas (secundarias), PCONHNHCOR . Los ácidos sulfónicos -- reaccionan de manera análoga para formar sulfonil-hidrazidas (hidrazidas de ácido sulfónico, sulfohidrazidas). Los derivados de la hidrazina que tienen un grupo amino primario o en algunos casos un grupo $-\text{NHR}$ forman también hidrazidas. Esta reacción es importante en el cierre del anillo para obtener compuestos heterocíclicos.

Semicarbazida y tiosemicarbazida.

La semicarbazida (semicarbazina, aminourea), ----

$\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$ hidrazida del ácido carbámico, forma cristales

12 3 4

incolores que se funden a 96°C ., solubles en alcohol y --- agua. Sus soluciones acuosas dan reacción neutra, pero se comporta como una base monoácida, formando sales bien ca-- racterizadas. Es muy activa, con las propiedades de amida e hidrazida. Sus derivados reaccionan a veces en forma enó-- lica. Como otras hidrazinas, reduce la solución de Feh--- ling, y si no está sustituida en la posición 1, sufre las reacciones usuales de la hidrazina con haluros, ésteres, - compuestos carbonílicos, etc. Por el calor se descomponen en hidrazina y biurea (1,2-dicarbamilhidrazina, hidrazodi-- carbonamida), $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, p.f. $254-259^{\circ}\text{C}$.

La tiosemicarbazida es una sustancia que existe - en dos formas tautómeras: $\text{H}_2\text{NNHCSNH}_2$ y $\text{H}_2\text{NNHC(SH):NH}$. Sus cristales incoloros son solubles en alcohol y agua se fun-- den por descomposición a $181-183^{\circ}\text{C}$. Sufre las mismas reac-- ciones generales que la semicarbazida y además las de la -- forma enol, que frecuentemente produce anillos que contie-- nen azufre.

Semicarbazonas y tiosemicarbazonas (28).

La semicarbazida se condensa con aldehídos y ce-- tonas cuando se calienta en solución acuosa o hidroalcohóli-- ca. Se forman semicarbazonas RCH:NNHCONH_2 o $\text{RR}'\text{C:NNHCONH}_2$,

que sirven para identificar los aldehídos y las cetonas. Cristalizan bien, no son solubles y tienen puntos de fusión bien definidos, muchos de los cuales se pueden encontrar en los libros de análisis orgánico. Sus propiedades son análogas a las de las hidrazonas.

La hidrazina como reactivo. La hidrazina es un reactivo importante en muchas reacciones. Convierte las ftalimidas N-sustituidas en un compuesto intermedio que es hidrolizado para dar un ftalohidrazida secundaria cíclica y una amina. El método es análogo a la síntesis de Gabriel para las aminas, es útil para preparar aminas complejas y se ha usado para sintetizar derivados de sulfanilamida. Las (aminoalquil) hidrazinas se preparan de manera análoga partiendo de (N-haloalquil) ftalimidas.

Los nitroaromáticos sencillos son reducidos por la hidrazina a las aminas correspondientes por calentamiento a reflujo en etilenglicol. Sin embargo, en presencia de hidróxido de potasio, el nitrotolueno forma 4,4' estilbenzo diamina (p,p' aminoestilbenceno). Pueden prepararse también derivados análogos del bibencilo (difenetano), calentando compuestos azo obtenidos por reducción de azinas de cetonas (cetazinas) y oxidando los compuestos hidrazo correspondientes. La oxidación y la eliminación de nitrógeno puede ----

realizarse en el mismo paso calentando en un disolvente de alto punto de ebullición en presencia de aire. Esta eliminación de nitrógeno es análoga a la reducción de Wolff-Kishner de hidrazonas y semicarbazonas.

Por medio de la reacción de Curtius, los ácidos, pasando por hidrazidas y azidas ácidas, se convierten en isocianatos, aminas, uretanos, ureas asimétricas y amidas. Pueden producirse aminoácidos partiendo de ácidos malónicos sustituidos; aldehídos y cetonas partiendo de ésteres malónicos monosustituidos y disustituidos. La reacción es especialmente útil para preparar aminas primarias complejas y se utiliza frecuentemente en la síntesis de medicamentos (29).

C A P I T U L O 2 .

PROCESOS DE OBTENCION DE HIDRAZINA.

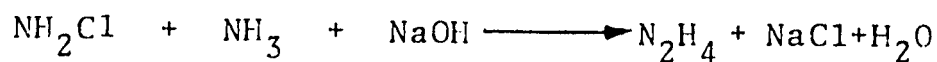
2.1 Proceso Raschig.

Se plantea la siguiente reacción:



Friedrick Raschig sufiere que la reacción se completa por el contacto de una solución de hipoclorito de sodio con un exceso de amoníaco. La formación de cloramina es virtualmente instantánea.

Se sabe que ocurren las siguientes dos reacciones subsecuentes:

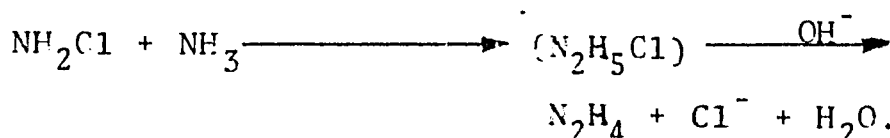


La adición de sustancias tales como gelatina o albúmina cuyos iones metálicos complejos sirven para el desarrollo de la reacción, a la vez que inhiben la interacción cloramina-hidrazina y permiten la reacción de cloramina y amoníaco para proceder con la obtención de rendimientos elevados de hidrazina.

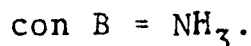
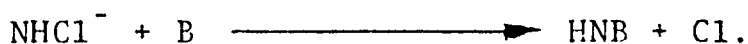
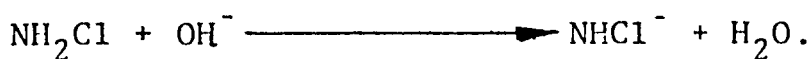
OPTIMIZACION DE LA CANTIDAD DE NaOH EN LA MEZCLA DE REACCION PARA OBTENER ALTOS RENDIMIENTOS DE HIDRAZINA - (30).

Se han propuestos dos distintos mecanismos como posibles trayectorias para la reacción entre amoníaco y -- cloramina:

1) Formación de hidrocloruro de hidrazina;

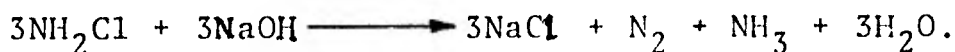


2) Arreglo de Hoffran, en el cual el ion cloramina NHCl^- es la especie atacante:



Se ha observado que cantidades grandes de NaOH disminuyen el rendimiento de hidrazina.

La disminución del rendimiento se explica por la descomposición de cloramina como sigue:



A continuación se estudian los cambios en el rendimiento de hidrazina, a partir de las diferentes concentraciones iniciales de NaOH y las moles de cloramina agregadas.

Figura 2.1: La optimización de la cantidad de NaOH presente en la mezcla de reacción maximiza el rendimiento de hidrazina.

Figura 2.1a.

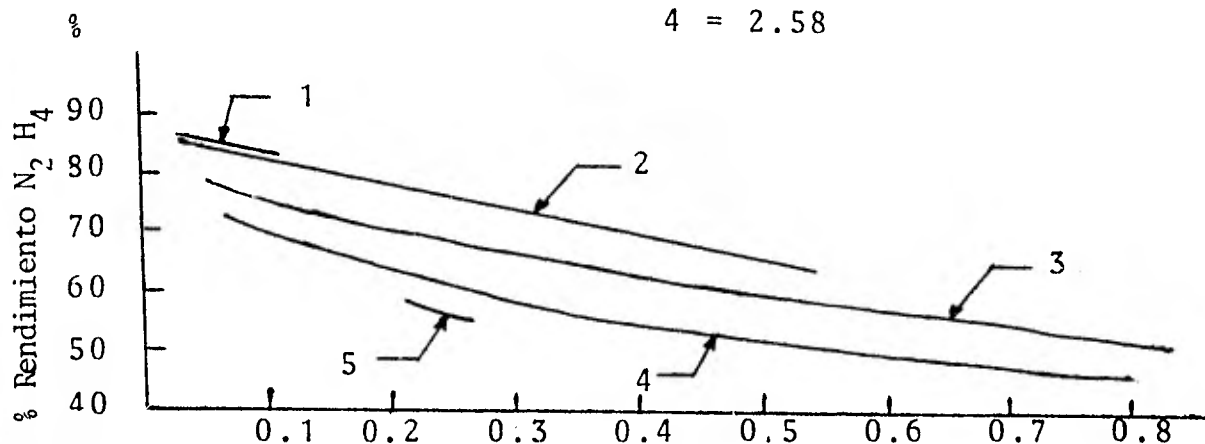
Conc. inicial de NaOH

1 = 0.058 mol./l

2 = 0.223

3 = 1.17

4 = 2.58



Moles de cloramina adicionadas por litro de solución.

La figura 2.1a muestra el rendimiento de hidrazina contra los moles de cloramina adicionados por litro de solución, donde el porcentaje de rendimiento de hidrazina se comparan para varias mezclas de reacción cloramina amoníaco teniendo diferentes concentraciones iniciales de solución de hidróxido de sodio. Para soluciones de NaOH más diluidas, se adicionó sosa cáustica gradualmente conforme la reacción avanzaba para mantener un ligero exceso de hidróxido de sodio sobre la cloramina sin reaccionar en solución.

La figura 2.1b muestra el porcentaje de hidrazina contra las moles de cloramina adicionadas por litro de solución. En un grupo de casos, la cantidad de sosa cáustica en solución se permitió que fuera consumida sin adición posterior de hidróxido de sodio, y en el otro se adicionó la sosa gradualmente conforme procedió la reacción reemplazando cada vez la cantidad usada por la reacción.

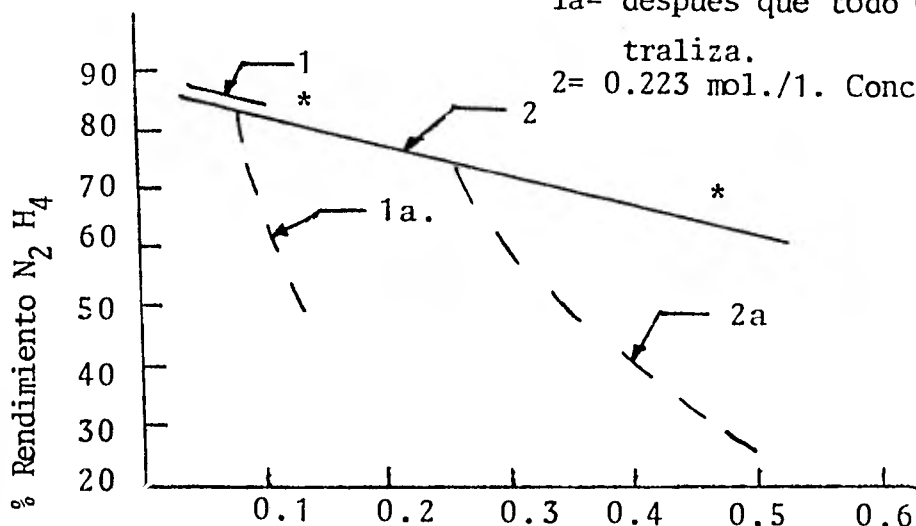
Figura 2.1b.

*NaOH adicionado

1=0.058 mol./l. Conc. inic. NaOH

1a= después que todo OH^- se neutraliza.

2= 0.223 mol./l. Conc. inic. NaOH



Moles de cloramina adicionadas por litro de sol.

El efecto del ion hidróxido en la reacción cloramina amoníaco se demuestra por las figuras 2.1a y 2.1b. Las mezclas de reacción cloramina-amoniaco representadas por estas figuras contenían gelatina para inhibir la reacción del ion metal catalizado de cloramina e hidrazina. La figura 2.1a muestra que un aumento en la concentración de hidróxido de sodio tiene un efecto decidido en el rendimiento de hidrazina de la reacción cloramina/amoniaco.

Para concentraciones iniciales de NaOH en el rango de 0.058 mol./l. se obtuvo un rendimiento de 83 a 85% -- cuando se adicionó 0.05 mol. de cloramina por litro de solu

ción. Cuando la concentración inicial de NaOH se aumentó a 5.55 moles por litro solamente se obtuvo un rendimiento de 55% de hidrazina donde la cantidad de cloramina adicionada fue de 0.26 mol./1 de solución.

Para una comparación más directa se examinaron las soluciones para las cuales se adicionó las mismas cantidades de cloramina por litro de solución. Una mezcla -- conteniendo 0.223 mol. de NaOH por litro de solución a la cual se adicionó 0.25 mol de cloramina por litro de solución dió un rendimiento de 75% de hidrazina. Puesto que la cantidad de cloramina adicionada por litro de solución estaba en exceso de la concentración inicial de NaOH, se adicionó una pequeña cantidad de NaOH gradualmente para reemplazar a aquella que fue consumida durante la reacción cloramina-amoníaco.

El número total de moles de hidróxido de sodio -- incluyendo aquellas adicionadas a la solución y aquellas ya presentes, debe ser ligeramente en exceso del número total de moles de cloramina agregadas por litro de solución. Una segunda mezcla, conteniendo 4.01 moles de NaOH por litro de solución a la cual se agregó 0.25 moles de cloramina por litro de solución produjo solamente un rendimiento de 58% de hidrazina. No se adicionó NaOH puesto que el --

número de moles de sosa cáustica estuvo todo el tiempo en exceso respecto al número de moles de cloramina agregados por litro de solución.

La importancia de este "ligero exceso" se enfatiza en la figura 2.1b donde una pequeña cantidad inicial de sosa estuvo presente sin adición subsecuente para reemplazar la solución durante la reacción, se observó una disminución significativa en el rendimiento de hidrazina cuando el número de moles de cloramina agregados por litro de solución excedieron el número de moles de NaOH presentes.

Esta disminución puede prevenirse por la adición escalonada de NaOH a la solución para reemplazar a la usada por la reacción. Para una mezcla cloramina-amoníaco que tiene una concentración inicial de solución de sosa de 0.058 mol./l. se obtuvo un rendimiento de 52% de hidrazina cuando se agregaron 0.12 moles de cloramina por litro de solución. En esta instancia la sosa se usó durante la reacción cloramina-amoníaco. Cuando se agregó sosa adicional para mezclas idénticas, el rendimiento de hidrazina fue de 82%.

Cuando la cantidad de cloramina agregada fue de 0.4 moles/l. en una solución teniendo una concentración ini

cial de sosa de 0.223 mol./l. se obtuvo un rendimiento de 39% de hidrazina. Sin embargo, con una adición posterior de sosa que reemplazó a la usada, se obtuvo un rendimiento del 69% de hidrazina de una solución idéntica cuando se -- agregó la misma cantidad de cloramina.

Es interesante notar de la figura 2.1b que el -- rendimiento de hidrazina obtenida con NaOH 0.058 y 0.223 molar respectivamente baja por la misma línea conforme el número de moles de cloramina agregadas por litro de solu-- ción reaccionante no exceda la molaridad del hidróxido de sodio.

Como se indica por la siguiente reacción:



La reacción cloramina-amoníaco para producir hidrazina libera cloruro de hidrógeno.

En ausencia de una base fuerte este cloruro de hidrógeno se combina inmediatamente con amoníaco para producir cloruro de amonio. Se sabe que los iones amonio tienen un efecto perjudicial en el rendimiento de hidrazina. En presencia de bases fuertes tales como hidróxido de so--

dio por ejemplo, el cloruro de hidrógeno se convierte en -- cloruro de sodio evitando entonces el efecto perjudicial -- del ion amonio.

Se sabe que la disminución del rendimiento de hidrazina en presencia del álkalí fuerte es causada por la -- descomposición de cloramina en presencia de exceso de sosa.

La siguiente tabla, basada en la disminución de - rendimiento de hidrazina de soluciones a las cuales se agre- garon 0.2 moles de cloramina por litro, muestra la descompo- sición de cloramina conforme aumenta la concentración de hi- dróxido de sodio.

Conc. Promedio de NaOH	0.027	0.123	1.07	2.35	3.91
% de NH_2Cl					
Total descompuesto por NaOH.	0.0	1.3	9.1	18.2	22.1

Es obvio por consiguiente que la concentración de hidróxido de sodio debe mantenerse tan baja como sea posi- ble, preferentemente en el rango de 0.03 a 0.2 mol. la cual es adecuada para cantidades correspondientes de cloramina - agregadas por litro de solución.

Entonces, es deseable tener solamente la cantidad de sosa presente para remover los iones hidrógeno producido en la reacción cloramina-amoníaco más una ligera cantidad para estabilizar el complejo de gelatina, el cual se contrapone a las impurezas de la solución. Análogamente, a una mezcla de reacción de cloramina y amoníaco contenido gelatina, se puede aumentar gradualmente, un álkali metal hidróxido para mantener una cantidad de hidróxido suficiente para neutralizar el ácido presente, con un ligero exceso para estabilizar el complejo de gelatina. La cantidad de ion hi--dróxido debe estar en ligero exceso; no muy grande del equivalente molar de cloramina en la mezcla de reacción. Un --gran exceso de ion hidróxido induce la reacción de descompsición de cloramina.

Las reacciones pueden realizarse a temperatura ambiente y los rendimientos de hidrazina son del orden del 85% cuando el número de moles de cloramina agregada es de 0.05 por cada litro de solución. Un gran exceso de amoníaco favorece la recuperación de hidrazina. Cuando la concentración de amoníaco en una solución saturada es del rango de 60 a 240 moles de amoníaco por cada mol de cloramina agregados y la cantidad de cloramina agregados es de 0.03 a 0.2 moles por litro de solución, los rangos de recuperación de hidrazina van del 74 al 85%.

Este proceso puede hacerse para operar continuamente la adición de cloramina, amoníaco y un álkali metal - hidróxido en las proporciones mencionadas anteriormente y - la continua purga de una corriente de la mezcla de reacción conteniendo hidrazina y una sal metálica de cloruro.

2.2 Proceso Bayer.

SINTESIS DE HIDRAZINA LLEVADA A CABO EN PRESENCIA DE ACETONA (31).

La síntesis descubierta por Raschig tiene una --- fuerte limitación consistente en el uso de un gran exceso - de solución de amoníaco si se quiere obtener un resultado - satisfactorio en cuanto al rendimiento de hidrazina. Con- secuentemente, la hidrazina se obtiene muy diluída, y debe ser recuperada y concentrada posteriormente; esto implica - un considerable gasto de energía.

Por esta razón, con el paso del tiempo se han he- cho varios intentos para aumentar el rendimiento de hidrazi- na y para obtener altas concentraciones de la misma. Por - ejemplo, la solución de síntesis inmediatamente después de mezclar los componentes, puede calentarse rápidamente a tem- peraturas entre 150 y 180°C. De acuerdo con otros proce- sos, la operación se realiza en dos etapas, primero se pre- para la solución de cloramina a partir de hipoclorito de so- dio y amoníaco con enfriamiento y después agregando un pe- queño exceso de amoníaco. Esta solución de cloramina reac- ciona posteriormente agregando un exceso relativamente gran- de de amoníaco.

De acuerdo con este procedimiento, se propone un proceso para la producción de hidrazina partiendo de una solución de hipoclorito de sodio y amoníaco acuoso, en la ---cual la reacción se efectúa en presencia de un compuesto --con grupo carbonilo. La hidrazona resultante o azina se separa del cloruro de sodio; y la solución acuosa resultante se procesa para obtener hidrazina; por ejemplo por descomposición de la hidrazona o azina por medio de un ácido dando lugar a la sal de la hidrazina y el compuesto carbonilo li-bre.

Los compuestos con grupo carbonilo convenientes - para realizar el proceso son los aldehídos y cetonas de ---fórmula general
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$$
 con R_1 que puede ser un grupo alquilo o hidrógeno, R_2 es un grupo alquilo y R_1 y R_2 juntos no contienen más de 5 carbonos, por ejemplo acetaldehído, acetona, propionaldehído, metiletilcetona, dietilcetona y ciclohexanona.

La cantidad del compuesto carbonilo es seleccionada de manera que sean puestas por lo menos dos moles de compuesto carbonilo por cada mol de hidrazina preparada. De acuerdo con el proceso, en este método se obtienen los ---mismos rendimientos de hidrazina usando un exceso sustan--cialmente menor de amoníaco; esto es, se obtienen rendimientos

tos mayores de hidrazina usando la misma cantidad de amoníaco.

EJEMPLO 1.

Se diluyen 500 ml. de NaOCl conteniendo 76 g. de cloro activo con 500 ml. de agua y se mezclan a temperatura ambiente con 1,500 ml. de solución de amoníaco al 25%, y 10 ml. de una solución de concentración de 0.1% y se mantienen por varios minutos a 50°C. Se obtiene una solución de hidrazina al 1.03%, esto corresponde a un rendimiento del 43%.

EJEMPLO 2.

Se mezclan 500 ml. de NaOCl conteniendo 76 g. de cloro activo a temperatura ambiente con 500 ml. de solución al 25% de amoníaco y 10 ml. de una solución de concentración 0.1%, en presencia de 100 ml. de acetona. Después de un período de reacción de unos cuantos minutos a 50°C. se obtiene una solución de 61.4 g. de dimetilcetazina correspondiente a 27.5 g. de hidrato de hidrazina. La concentración de la solución es 2.6% referida al hidrato de hidrazina; y el rendimiento es de 52%.

EJEMPLO 3.

Se diluyen 500 ml. de NaOCl conteniendo 76 g. de cloro activo con 500 ml. de agua y se combinan a temperatura ambiente con 1,500 ml. de solución de amoníaco al 25% y 10 ml. de una solución de concentración 0.1% en presencia de 100 ml. de acetona y la mezcla se deja durante varios minutos a 50°C. Se obtiene una solución de 91.2 g. de dimetilcetazina, correspondientes a 40.7 g. de hidrato de hidrazina. La concentración de la solución es de 1.5% referida al hidrato de hidrazina; el rendimiento es del 77%.

LOS PROCESOS A BAJA TEMPERATURA CON MEZCLADO INTENSIVO DAN RENDIMIENTOS MAS ALTOS (32).

Se ha considerado, por tanto, que la acetona puede adicionarse a la mezcla de reacción obtenida en la síntesis convencional de hidrazina por el proceso Raschig para propósitos de separación de hidrazina de soluciones acuosas diluídas. En ciertos casos esto puede realizarse por destilación en la cual se encuentra que una gran cantidad de hidrazina está en el destilado acuoso, mejor que en el residuo. Por otro lado, se pueden usar ciertos aldehídos reactivos y cetonas para la recuperación por extracción del contenido de hidrazina de las soluciones diluídas de hidrazina en las cuales se usa un solvente orgánico apropiado para la extracción.

Se pueden usar adicionalmente aldehídos y cetonas inmiscibles en agua directamente como solventes extractivos de la hidrazina. El benzaldehído se ha usado para precipitar el contenido de hidrazina de soluciones muy diluídas con objeto de recuperar la hidrazina deseada. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos manipulativos ha servido para aumentar el contenido y rendimiento de hidrato de hidrazina en solución acuosa diluída; puesto que estos procedimientos se emplean siempre después de que se completa la síntesis convencional para formar la hidrazina deseada.

En el proceso anteriormente mencionado, se proporcionó un método para producir hidrazina a partir de una solución de hipoclorito de sodio y amoníaco acuoso en la cual la reacción tiene lugar preferentemente en presencia de por lo menos dos moles de un compuesto carbonilo por mol de hidrazina formada, siendo este compuesto carbonilo adaptado para formar un hidrazona o una azina con hidrazina. Este proceso se efectúa mezclando los reactivos generalmente a temperatura ambiente y permitiendo que la reacción ocurra por un período de varios minutos a 50°C. De esta manera, se obtienen soluciones conteniendo 1.5% de hidrazina el cual representa un rendimiento del 77% y una concentración de 2.6% de hidrazina que representa un rendi

miento del 52%.

De acuerdo con este proceso, sin embargo, se propone un método efectivo para la producción de hidrazina a partir de una solución de hipoclorito de sodio y amoníaco acuoso en el cual la reacción ocurre similarmente en presencia de un compuesto carbonilo; la hidrazona resultante (o azina) se separa del cloruro de sodio y la solución acuosa se transforma a hidrazina, descomponiendo la hidrazona o azina por medio de un ácido a la sal correspondiente de hidrazina y el compuesto carbonilo libre.

Específicamente, la reacción tiene lugar en presencia de un compuesto carbonilo el cual es capaz de formar con la hidrazina, compuestos del tipo de la hidrazona o azina, tales que los reactivos se mezclan intensamente como sea posible, con objeto de permitir que la reacción ocurra con mayores rendimientos, evitando que la temperatura sea superior a los 40°C. De acuerdo con este proceso, es posible obtener soluciones teniendo una concentración de hidrato de hidrazina de 1.9-2.0% con rendimientos que van de 94 al 98%.

Algunos compuestos carbonilo adecuados para la realización del proceso son los aldehídos y las cetonas,

tales como acetaldehído, acetona, propionaldehído, metilacetona, dietilcetona y ciclohexanona.

EJEMPLO 1.

Se diluyen 200 ml. de NaOCl conteniendo 152 g. de cloro activo por litro con 200 ml. de agua y mezclándolos intensamente, tanto como sea posible, se introducen en una solución consistente de 600 ml. de amoníaco (25%), 10 ml. de solución de concentración 0.1% y 60 ml. de acetona. El calor desprendido por la reacción se elimina de manera que la temperatura no exceda 35°C. Inmediatamente después de completada la adición de la cantidad total de NaOCl se obtiene una solución teniendo una proporción de hidrazina correspondiente a 21.42 g. de hidrato de hidrazina, y concentración de 2.03%. Luego el rendimiento obtenido es de 98% según la cantidad de NaOCl usado. Se ha tenido cuidado de que la operación de mezclado se realice de manera que no ocurra excesiva formación de burbujas en la solución.

EJEMPLO 2.

Se diluyen 200 ml. de NaOCl conteniendo 152 g. de cloro activo por litro, con 200 ml. de agua, mezclando vigo

rosamente, se introducen en una solución consistente de -- 600 ml. de amoníaco (25%) y 60 ml. de acetona. Se evita - que la temperatura sobrepase 35°C. Inmediatamente después que se ha completado la adición de la cantidad total de -- blanqueador se obtiene una solución que contiene una propor- ción de 20.55 g. de hidrato de hidrazina y una concentra- ción de 1.99%. Entonces, se calcula un rendimiento de 95% con base en el blanqueador usado. La omisión de la solu- ción de concentración 0.1% de concentración permite que la mezcla de reacción avance en forma relativamente simple en escala técnica.

EJEMPLO 3.

Se diluyen 200 ml. de solución de hipoclorito de sodio conteniendo 152 g. de cloro activo por litro con 200 ml. de agua a temperatura ambiente y mientras se mezcla se introduce en una solución consistente de 600 ml. de amoníaco (25%), 10 ml. de una solución de concentración de 0.1% - y 60 ml. de acetona. La temperatura no debe exceder 40°C. Después de completar la reacción por la adición del hipoclo- rito, se obtiene una solución teniendo una proporción de -- 20.55 g. de hidrato de hidrazina y una concentración de --- 1.97%. Entonces, se obtiene un rendimiento del 95% con ba- se en el NaOCl usado.

SOLUCION DE CETAZINA, FRACCIONADA A ALTA PRESION;
RENDIMIENTO DIRECTO DE HIDRAZINA (33).

Cuando una solución de concentración adecuada de hipoclorito de sodio reacciona con amoníaco y las cetonas simples, se obtienen soluciones de cetazina acuosa en cantidades que equivalen a rendimientos superiores al 90% sin -- usar altas temperaturas o presiones, y que algunas de estas soluciones, por ejemplo en el caso de dimetil cetazina, tienen un punto de ebullición más bajo que el agua y entonces proporcionan una concentración extremadamente económica de hidrazina en forma combinada.

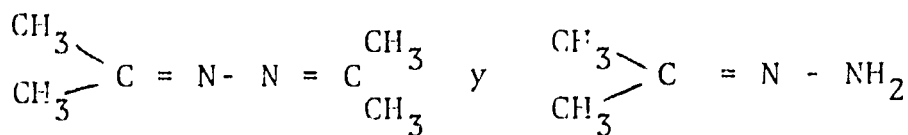
Se sabe que estas cetazinas pueden tornarse en sales de hidrazina y cetona por hidrólisis ácida. Esta sal de hidrazina puede ser transformada por varios métodos a hidrato de hidrazina.

Aparte; el proceso que nos ocupa comprende una -- descomposición efectiva de la dimetil cetazina y la acetona hidrazina en acetona e hidrazina por destilación fraccionada a una presión elevada y a un rango de temperatura de 100 a 250°C., siendo la presión de 1 a 50 atmósferas. Si se -- fraccionan a alta temperatura y presión la solución acuosa de cetazina o hidrazona, tiene lugar una transformación hi-

hidrolítica en cetona e hidrazina, permitiendo prácticamente que toda la cetona sea removida en el domo de la columna. Por otro lado, si la destilación se lleva a cabo bajo condiciones idénticas de presión, es necesario un gran exceso de agua para desplazar el equilibrio hidrolítico para efectuar la completa remoción de la cetona, de manera tal que el proceso se torna completamente antieconómico. Se ha probado que las presiones adecuadas varían entre 1 y 50 atm. y preferentemente de 1.5 a 20 atmósferas de presión en la práctica.

La descomposición de la cetazina y la hidrazona se efectúa especialmente en medio acuoso conteniendo entre 19 y 25% de acetona y de 9 a 12% de hidrato de hidrazina. El rango de temperatura es de 130 a 219°C. y el exceso de presión de 5 a 15 atmósferas.

Algunos ejemplos de cetazinas e hidrazonas son dimetilcetacina y acetona hidrazona, representadas por las siguientes fórmulas:



Este proceso proporciona un método nuevo para -- producir hidrato de hidrazina de manera económica, teniendo la ventaja de la simplicidad y eliminando la necesidad de usar aparatos y técnicas complicadas.

EJEMPLO 1.

A una columna provista con material de relleno y a presión de 9 atmósferas se suministraron 100 l./h. de -- una solución acuosa de dimetil cetazina conteniendo 24.5% de acetona y 10.5% de hidrato de hidrazina. La temperatura fue de 178°C. Se removieron 25 l. de una solución conteniendo 94% de acetona y 2% de hidrazina como hidrato cada hora por el domo de la columna. La composición del material constantemente removido fue de 0.2% de acetona y -- 13% de hidrato de hidrazina. Se obtuvo acetona libre por concentración de hidrato de hidrazina en un alto porcentaje.

EJEMPLO 2.

Se fracciona continuamente una solución acuosa -- de dimetilcetazina conteniendo 9% de hidrato de hidrazina y 21.9% de acetona en una columna rellena a 4 atm. de presión. Las corridas son de 80 l./h. Del domo de la torre

se han obtenido 19 l./h. de una solución conteniendo 91% de acetona y 2.3% de hidrato de hidrazina. La temperatura es de 145°C. El resultado analítico del proceso muestra un contenido de 19.8% de hidrazina como hidrato y 0.9% de acetona.

EJEMPLO 3.

Se fracciona continuamente una solución acuosa de dimetil cetazina conteniendo 24.5% de acetona y 10.5% de hidrato de hidrazina en una columna con relleno a 20 atm. de presión y temperatura de 216°C. Las corridas son de --- 125 l./h. En el domo de la torre se obtienen 30 l./h de - una solución conteniendo 96% de acetona y 1.5% de hidrato de hidrazina. La composición del producto es 0.1% de acetona y 12% de hidrato de hidrazina.

EJEMPLO 4.

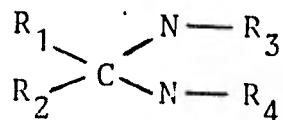
Se fracciona una solución acuosa de acetona hidra zona conteniendo 10.4% de acetona y 11.1% de hidrato de hidra en una columna con relleno a 4 atm. de presión y temperatura de 146°C. Las corrida son de 100 l./h. y se obtienen -- 10.9 l./h. conteniendo 93% de acetona y 1.8% de hidrato de hidrazina. El producto contiene 0.3% de actona y 12.1% de

hidrato de hidrazina.

PREPARACION DE HIDRAZINA, DE SUS DERIVATOS CARBONILO POR RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICO (34).

Este proceso comprende el tratamiento de una solución acuosa de un derivado carbonilo de hidrazina para producir una hidrazina sustituida con material de intercambio catiónico en la forma hidrógeno, a temperatura de 40°C., --- mientras que el derivado carbonilo se hidroliza a la hidrazina correspondiente y un compuesto carbonilo, la hidrazina se retiene en el material de intercambio catiónico, tratando posteriormente dicho material con una base para liberar la hidrazina o la hidrazona sustituida. El derivado carbonilo de la hidrazina o la hidrazina sustituida puede ser -- una isohidrazina, una hidrazona o azina.

La isohidrazona puede ser de la fórmula siguien--
te:



Con R_1 , y R_2 que son iguales o diferentes, y son hidrógenos, alquilos (por ejemplo conteniendo de 1 a 4 átomos de

carbono tales como metil, etil, propil o butil,), alquilo sustituido (tal como cloroetil), aril (tal como fenil) o aril sustituido, o R_1 y R_2 juntos pueden ser una cadena polimetileno (de 4 a 8 átomos de carbono) y R_3 y R_4 son iguales o diferentes, y pueden ser hidrógenos, alquilos (conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono), alquil sustituidos (hidroxietil o hidroxipropil) o aril (tales como fenil).

Una isohidrazona particularmente adecuada es la metil etil cetona isohidrazona; otras isohidrazonas que pueden ser mencionadas incluyen la acetona isohidrazona, dietil cetona hidrazona, ciclohexanona azina y propionaldazina. Las hidrazonas que pueden usarse incluyen acetona hidrazona, metil etil cetona hidrazona y ciclohexanona hidrazona.

En el método para la preparación de hidrazina, donde las isohidrazonas se preparan primero por reacción de una cetona o un aldehído con cloro o cloramina y exceso de amoníaco con objeto de obtener hidrazina de la isohidrazona, se ha considerado necesario filtrar la mezcla de reacción para eliminar el cloruro de amonio y destilar posteriormente el exceso de aldehído o cetona e isohidrazona de los subproductos de condensación. Se obtiene así la base de la sal de hidrazina por un método conocido, como el consistente en un tratamiento con amoníaco a presión.

Se sabe ahora que el número de etapas del proceso en la recuperación de hidrazina puede reducirse sustancialmente y con rendimientos progresivos usando un material de intercambio iónico (catiónico) en la forma de hidrógeno para recuperar la hidrazina de la síntesis de licor de hidrazona.

Después de remover una cetona retenida en la resina lavando y tratando la resina con una base, se obtiene una solución acuosa de hidrazina, conteniendo los subproductos básicos de la síntesis de isohidrazona de la cual se separa la hidrazina por destilación. Se forma una pequeña cantidad de hidrazina como subproducto y se puede recircular.

El material de intercambio catiónico es preferentemente uno que contiene grupos fuertemente ácidos tales como el sulfónico, fosfónico o fosfórico. Es conveniente que el material de intercambio esté fabricado a base de copolímeros acrilato divinilbenceno principalmente. Preferentemente el susodicho material es una resina de poliestireno sulfonado entrecruzado con un copolímero divinilbenceno. También se puede usar un compuesto catiónico inorgánico como un aluminosilicato o ácido silícico.

La solución de isohidrazona, hidrazona o azina - se trata adecuadamente con la resina entre 45 y 120°C. La temperatura real dependerá de muchos factores, pero principalmente con objeto de reducir el tiempo de reacción se debe usar una temperatura tan alta como sea posible compatible con la estabilidad del material de intercambio y la -- tendencia de las isohidrazonas a dar otras reacciones de - descomposición diferentes a la hidrólisis.

Un factor que controla el límite superior de temperatura será el punto de ebullición de la mezcla de agua y el acetaldehído acetona el cual resulta de la hidróli--- sis. Si este punto de ebullición es demasiado bajo puede ser necesario operar a presión. Preferentemente, la solución del derivado carbonilo de la hidrazina se trata a temperatura entre 50 y 100°C. Se puede recuperar algo de cetona retenida en la resina cuantitativamente por elución - de la resina con agua y destilando el efluente.

La base usada para liberar la hidrazina del material de intercambio iónico es amoníaco en solución acuosa del 4 al 20% en peso. Otras bases que también pueden usar se son sosa o potasa.

Se ha encontrado que la hidrólisis del derivado

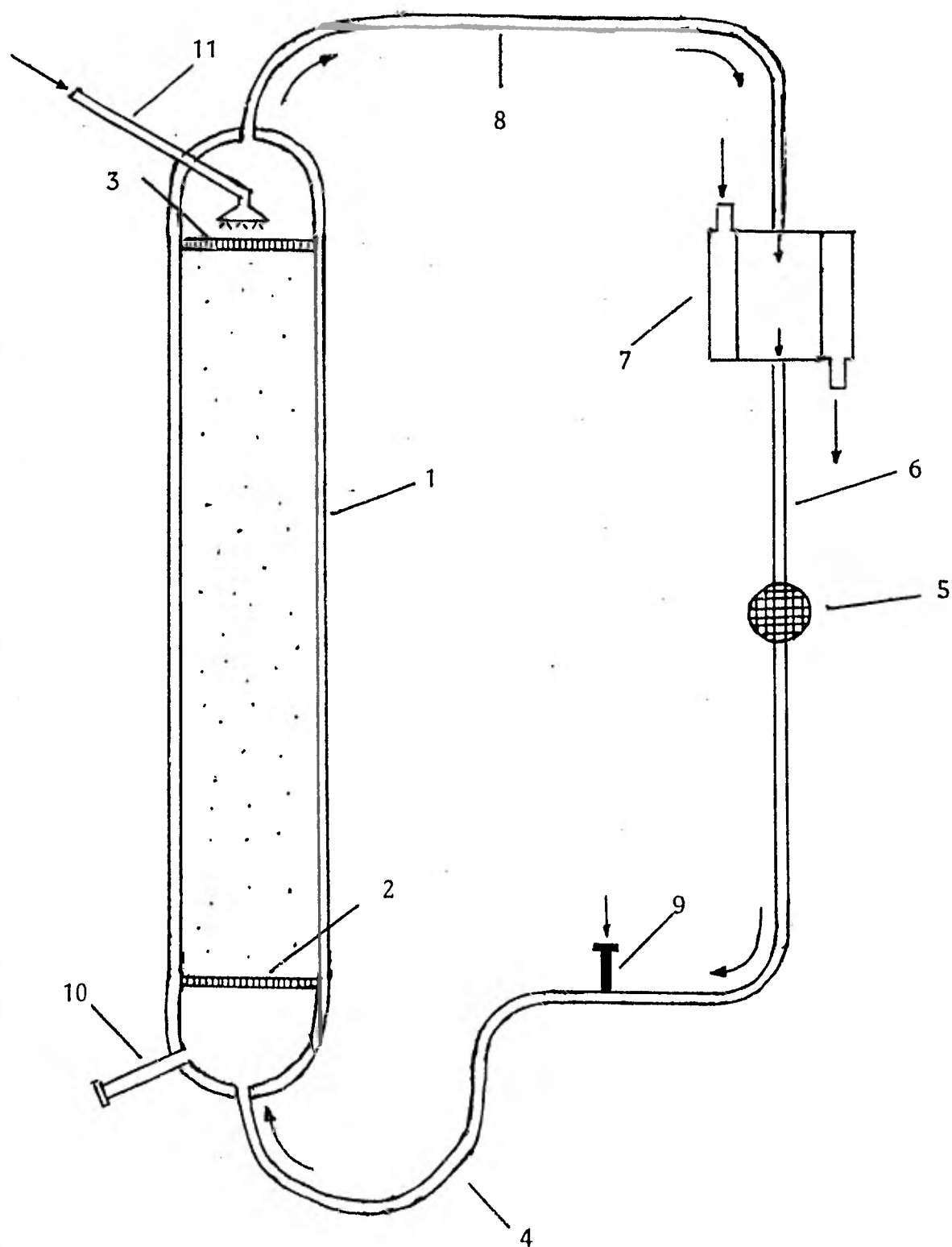
carbonilo de la hidrazina se realiza con mayor eficiencia si el material de intercambio se encuentra en cantidad tal que proporcione por lo menos un grupo ácido por molécula - del derivado carbonilo de la hidrazina. El material de intercambio se encuentra presente en cantidades tales que a lo más se usa un 95% de su capacidad.

Con objeto de asegurar altos rendimientos de hidrazina es deseable qu el exceso de iones H^+ esté uniformemente distribuído a través del lecho de material de intercambio.

Se puede lograr una distribución uniforme por -- agitación mecánica, pero esto puede causar ruptura del material. La Figura 3.1 ilustra un aparato para ser usado en - la fluidización de la resina. El aparato consiste de una columna 1 provista con filtros 2 y 3 hechos de nylon o terylene. La parte inferior de la columna se conecta por medio de un conducto 4 a una bomba de recirculación 5 la --- cual a su vez está conectada a través del conducto 6 a un cambiador de calor. El cambiador se conecta por el conducto 8 a la parte superior de la columna 1. El conducto 4 está provisto con una entrada 9 y la columna está provista con un drenaje 10 y una regadera 11.

En la operación se llena la columna 1 con material granular de intercambio catiónico entre los filtros 2 y 3. Este material se mantiene en estado fluidizado bombeando agua del domo de la columna a través del cambiador de calor 7 y la bomba 5 al fondo de la columna. El material de síntesis conteniendo isohidrazona se adiciona al agua circulante a través de la línea de entrada 9. De esta manera la isohidrazona se pone en contacto con el material de intercambio y se descompone en hidrazina y aldehído o cetona, -- siendo absorbida la hidrazina en el material del intercambio.

Fig. No. 3.4. Aparato para fluidizar la resina de intercambio en una corriente de agua, para convertir el derivado carbonilo a hidrazina.



Con objeto de acelerar este proceso, se aumenta la temperatura del material de síntesis durante la circulación por el cambiador de calor 7. En la terminación de la reacción se para la circulación del material de síntesis y el líquido de la columna se drena a través de la línea 10. El material de intercambio se lava con agua para remover la cetona o aldehído residual, dejando la hidrazina absorbida en la resina como residuo en el filtro 2.

El amoníaco acuoso se esparce a través del espreador 11 en el lecho del material de intercambio, donde el amoníaco reemplaza la hidrazina. La hidrazina desplazada se recupera de la solución de amoníaco acuoso por destilación. La solución resultante de aldehído o cetona del tratamiento del material de intercambio con isohidrazona se destila para recuperar el aldehído el cual puede usarse para formar más isohidrazona.

EJEMPLO 1.

Se diluyeron 1.9 partes de metil etil cetona isohidrazona con 50 partes de agua y la mezcla se calentó con 15 partes de un poliestiren sulfonado entrecruzado con divinilbenceno disponible comercialmente como Zeo-Karb 225 contenido 2.2 meq./g. Después de enfriar a temperatura am-

biente se lavó la resina con agua y se agitó con 35 partes de una solución acuosa de amoníaco al 8%. Después de este tratamiento se lavó la resina conteniendo el filtrado el 95% del rendimiento teórico del hidrato.

EJEMPLO 2.

Se diluyeron 1.8 partes de metil etil cetona isohidrazona con 50 partes de agua y se agitó con 11 partes de Zeo-Karb 225 durante un hora a 50°C. Se removi6 la resina por filtrado.

La metil etil cetona regenerada se recuper6 por destilación del filtrado en 95%. La resina se agitó dos veces con 20 partes de una solución al 8% de amoníaco; se liber6 hidrato de hidrazina en un 95% del rendimiento teórico.

EJEMPLO 3.

Se agitó acetona cetazina tetrahidrato (2 partes) diluída con 20 partes de agua durante un hora con Zeo Karb 225 (10 partes) en la forma de hidrógeno a 60°C. Se separ6 de la resina, se agitó con amoníaco acuoso al 4% (26 partes) y se filtr6. El filtrado contenía 98% de hidrazina --

como una solución al 1.5%.

EJEMPLO 4.

80 partes de una resina poliestirénsulfonada disponible comercialmente como Amberlite IR 120 contenida en una columna teniendo una relación altura diámetro de 8:1; se mantuvo en estado fluído pasando agua hacia arriba de la columna a una velocidad de 600 partes por minuto, siendo el tiempo de residencia de la columna de 36 segundos. El volumen total del sistema fue de 800 partes. La izohidrazona de la metil etil cetona (9.67 partes) se inyectó al sistema y se absorbió rápidamente por la resina.

El agua se calentó a 50°C. y circuló por el aparato durante una hora para completar la hidrólisis de la isohidrazona a hidrazina. El sistema se drenó y se lavó con agua. La metil etil cetona se recuperó de la solución acuosa combinada por destilación. La resina se lavó con 150 partes de amoníaco (16%) para recuperar el hidrato de hidrazina en un rendimiento del 95% como una solución al 22%.

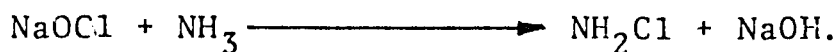
PROCESO EN DOS ETAPAS PARA LA PRODUCCION DE AZINAS DE LAS CUALES SE PUEDE PREPARAR N_2H_4 (35).

La síntesis Raschig para la elaboración de hidrazina todavía se usa ampliamente. Sin embargo, es difícil obtener altos rendimientos por este proceso debido a las reacciones paralelas; las más importantes de ellas es la de cloramina y amoníaco para formar cloruro de amonio y nitrógeno. Se ha propuesto un método para sobrepasar esta dificultad protegiendo la hidrazina llevando a cabo la reacción en presencia de un compuesto carbonilo. Este proceso no tiene dificultades, y con objeto de obtener altos rendimientos es esencial controlar la temperatura de reacción entre límites estrechos. Además se requiere agitación vigorosa y el proceso no puede realizarse continuamente sin que haya una significativa disminución en el rendimiento.

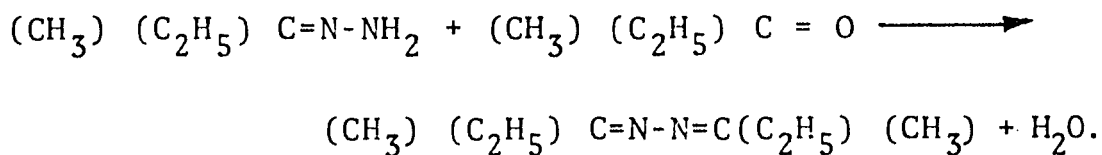
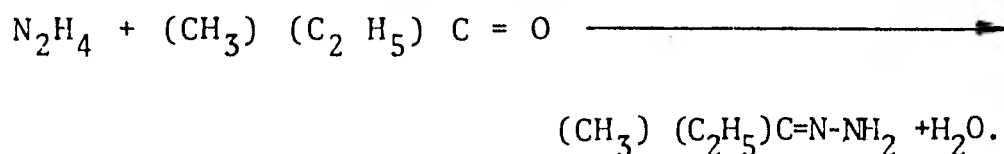
Se ha encontrado ahora que esas dificultades pueden eliminarse efectuando la reacción en dos etapas separadas la primera de las cuales comprende la reacción de hipoclorito acuoso para formar cloramina y la segunda etapa comprende la reacción de cloramina con amoníaco en presencia de un compuesto carbonilo. El producto de esta reacción es la azina correspondiente al compuesto carbonilo usado. Se pueden obtener fácilmente rendimientos de 95 a 98% en batch y en proceso continuo.

En la primera etapa del proceso ocurre una reac-

ción simple, la cual por simplicidad basada en el hipoclorito de sodio, se puede representar como sigue:



En la segunda etapa del proceso, ocurren tres --- reacciones secuenciales, por conveniencia se muestra a continuación usando metil etil cetona como el compuesto carbonilo.



Este método es para un proceso de elaboración de azinas la cual comprende una primera etapa en que el hipoclorito acuoso reacciona con amoníaco acuoso en ausencia de compuestos carbonilo para formar cloramina y una segunda -- etapa en la cual la cloramina formada reacciona con un compuesto carbonilo y amoníaco acuoso para formar la azina.

El hipoclorito acuoso puede ser una sal de hipoclorito tal como hipoclorito acuoso de sodio, de potasio o de calcio u otro. Es más conveniente y barato el hipoclorito de sodio, cuya solución acuosa se encuentra disponible comercialmente.

Por simplicidad, la siguiente descripción detallada se relaciona con el uso del NaOCl , y la concentración y las velocidades se encuentran basadas en la cantidad de hipoclorito presente en la solución acuosa de NaOCl .

En la primera etapa de la reacción, la cloramina puede prepararse cuantitativamente de las concentraciones de hipoclorito y amoníaco. El rendimiento depende de la concentración usada así como de la temperatura, la proporción en moles de amoníaco a hipoclorito y el tiempo de contacto. La concentración de hipoclorito debe ser de 1 a 30% en peso y es preferible entre 4 y 9%. La concentración de amoníaco usado acuoso es de 8 a 35%. Cuando se usan soluciones de NaOCl más concentradas es preferible usar soluciones de amoníaco más diluidas, o volúmenes mayores de amoníaco de la misma solución de amoníaco con objeto de asegurar una dilución adecuada.

La proporción mol de amoníaco a hipoclorito de sodio puede ser de 1:1 hasta 30:1 y aún mayores, aunque es deseable por razones económicas que no exista un exceso in necesario de amoníaco. A pesar de que la temperatura no es muy crítica, la que se requiere para obtener resultados óptimos se relaciona con las concentraciones de los reactivos; en términos generales, la reacción puede proceder hasta a temperatura ambiente. Sin embargo, con una concentración de NaOCl superior a 6% se prefiere operar a temperaturas bajas (cercanas a 0°C.) y/o con razones de amoníaco/blanqueador grandes.

A continuación se demuestra el efecto de las variaciones en las condiciones en la primera etapa del proceso. Las concentraciones están referidas al peso.

Con una solución de NaOCl de concentración de 3 a 5%, y una concentración de amoníaco de 5 a 10% en una proporción mol de amoníaco a blanqueador 2:1, se obtienen rendimientos cuantitativos a temperatura ambiente. Cuando se usa NaOCl en solución de concentración del 6 al 10% y amoníaco de concentración de 15 a 25% se obtiene rendimientos cuantitativos a 0°C.; con una razón de amoníaco a hipoclorito de sodio 1:1 pero a temperatura ambiente, la razón mol de amoníaco a hipoclorito de sodio se incrementa por ejemplo

a 15:1 si se quieren buenos rendimientos.

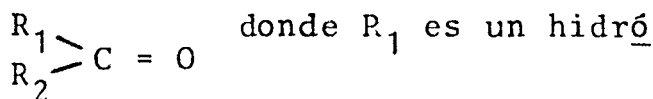
Cuando se usa solución de NaOCl de concentración 15% y amoníaco de 15 a 25% se obtienen rendimientos cuantitativos a 0°C. con una razón mol de amoníaco a blanqueador de 20:1. Cuando se usa NaOCl de concentración 4% y amoníaco de 8% se obtienen buenos rendimientos a temperatura ambiente con razón mol de amoníaco a NaOCl 2:1; sin embargo, si se incrementa la concentración de amoníaco a 30% con 4% de NaOCl se requiere una razón mol 20:1 a temperatura ambiente para obtener rendimientos cuantitativos.

La investigación de la formación de cloramina --- muestra que es virtualmente instantánea aún a bajas temperaturas. Sin embargo, ocurre descomposición especialmente con las soluciones de cloramina más concentradas, y por con siguiente es importante alimentar la solución de cloramina a la segunda etapa tán rápido como sea posible.

El tiempo de residencia dependerá de la velocidad de flujo, pero debe ser ajustada para permitir la formación total de cloramina sin permitir que ocurra descomposición.

En la segunda etapa de la reacción, para obtener altos rendimientos de azina, la razón mol total de amoníaco

a NaOCl (esto es amoníaco en la primera y segunda etapa) debe encontrarse en el rango de 10:1 a 100:1 y preferentemente entre 15:1 y 25:1, De esta segunda etapa dependiendo de la cantidad usada en la formación de cloramina. Los compuestos carbonilo usados en la segunda etapa pueden ser una cetona o aldehído del tipo



Por lo menos se usan 2 moles de compuesto carbonilo por ejemplo de 2 a 3 por cada mol de hidrazina formada. Se pueden usar cantidades mayores si se desea, pero esto puede ser innecesariamente caro.

La segunda etapa puede efectuarse a temperaturas superiores al punto de ebullición de la acetona a la presión empleada; se lleva a cabo adecuadamente a más de 30°C. por ejemplo entre 30 y 35°C. o más. En esta segunda etapa

las reacciones formadoras de hidrazina e hidrazona son rápidas y se completan en 30 segundos a temperatura de 35°C. o más. Sin embargo, la velocidad de conversión de hidrazona a azina es menor pero aumenta con la temperatura, consecuentemente, las altas temperaturas, por ejemplo 40 ó 50°C. se prefieren. Así, el tiempo de residencia requerido para la conversión depende de la temperatura y se debe tener un tiempo de residencia adecuado para la conversión. Por ejemplo, con temperaturas de 35°C. es adecuado un tiempo de residencia de 12 minutos; con temperaturas de 55°C. es adecuado un tiempo de 6 minutos.

Cada etapa del proceso puede realizarse a presión atmosférica o a presiones elevadas. Si se usan presiones superiores a la atmosférica, la presión adecuada es no mayor a 20 atmósferas.

Cuando se usan temperaturas superiores a 50°C. se requiere la presión para mantener el amoníaco en solución. También se hace necesaria la presencia de un agente tal como la gelatina o EDTA para secuestrar algunos iones que interfieren en la segunda etapa de la reacción.

El proceso puede llevarse a cabo por cargas o continuamente. Aún para la operación por carga es deseable

que para que el amoníaco y el hipoclorito de sodio reaccionen continuamente, se adicionen de la misma manera (sin interrupciones) al reactor en el cual ocurre la primera etapa de la reacción.

La cloramina se adiciona adecuadamente a baja velocidad. Se prefiere llevar a cabo el proceso continuamente. En un proceso continuo, se desea para ambos (la cloramina formada en la primera etapa y el compuesto carbonilo usado en la segunda etapa) que sean introducidos continuamente en el reactor de la segunda etapa, con o sin la introducción de amoníaco adicional.

La azina que se forma en el proceso puede convertirse fácilmente en hidrazina, hidrato de hidrazina o sal de hidrazina por hidrólisis. Entonces, las azinas pueden convertirse fácilmente en sales de hidrazina tratándolas con un ácido tal como el ácido clorhídrico o sulfúrico, o puede ser convertido directamente en hidrato de hidrazina por destilación por ejemplo, bajo presión adecuada o puede convertirse por tratamiento con resinas de intercambio iónico.

EJEMPLO 1.

Se mezcló continuamente hipoclorito de sodio ---

acuoso de concentración 5.4% a temperatura ambiente en un tubo Y de 1 mm. de diámetro interno con amoníaco acuoso de concentración 20%, siendo la razón mol de hipoclorito de sodio a amoníaco 1:20 y teniendo un tiempo de contacto de 1.5 segundos. El producto se obtuvo con 0.5 mol. por hora de cloramina en un reactor agitado conteniendo acetona y amoníaco acuosos (conc. 20%), siendo mantenida la temperatura a 35°C. Las razones globales de acetona a hipoclorito y amoníaco total a hipoclorito fueron 2.5:1 y 25:1 respectivamente. Se obtuvo acetazina con un rendimiento de 97%.

Se agregó ácido sulfúrico al producto de la reacción hasta que el pH fue de 1 a 2, se enfrió la solución y se filtró el sulfato de monohidrazina precipitado.

EJEMPLO 2.

Se mezcló continuamente una solución de hipoclorito de sodio al 8% a temperatura ambiente en un tubo Y de 1 mm. de diámetro interior con amoníaco acuoso al 25%, siendo la razón mol. de hipoclorito de sodio-amoníaco 1:20 y el tiempo de contacto de 1.5 seg. El producto se obtuvo con 0.3 mol./h. de cloramina en un reactor agitado conteniendo metil etil cetona, amoníaco acuoso y solución

de gelatina a 35°C. Las razones globales de cetona a hipoclorito y amoníaco a hipoclorito fueron de 3:1 y 25:1 respectivamente. El rendimiento de metil etil cetazina fue de 96%.

Se destiló metil etil cetazina de la solución de reacción disuelto en agua, y la alimentación posterior se hizo a una columna de destilación a presión de 150 lb./in.² y temperatura de 180°C. La metil etil cetona se recuperó del domo de la columna, y el hidrato de hidrazina, libre de cetona se obtuvo en el fondo de la columna.

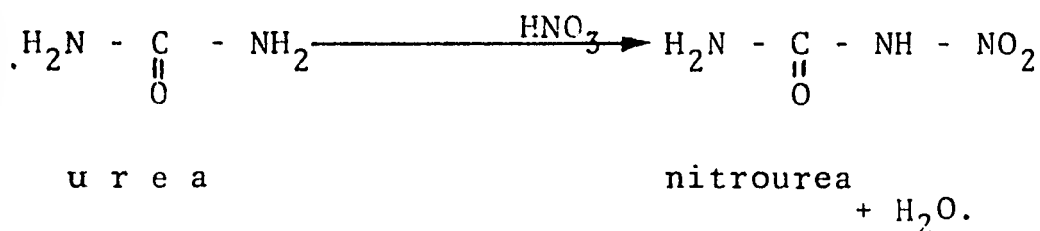
2.3 Procesos Basados en Urea.

NITRACION DE UREA, SE GUIA POR HIDROGENACION Y AMONIOLISIS (36).

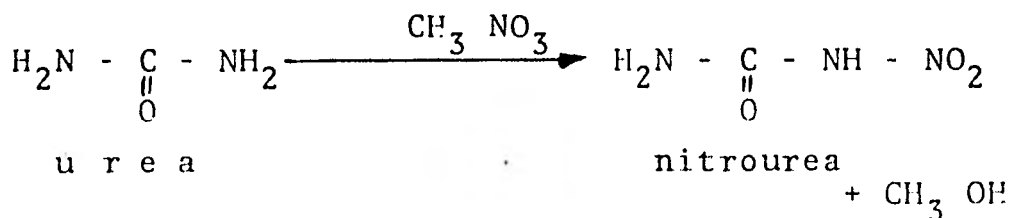
En este proceso, se obtienen rendimientos relativamente altos, generalmente, por nitración de compuestos amida adecuados para producir la correspondiente nitroamida, seguida por hidrogenación de la nitro amida, produciendo una hidrazida, y finalmente sujetando la hidrazida a amoniólisis para producir hidrazina.

Los compuestos amida empleados en la etapa inicial de nitración pueden ser amidas primarias o sustituidas o sus derivados. Los compuestos amida son altamente deseables porque sus pesos moleculares relativamente bajos facilitan la nitración y porque son disponibles fácilmente. Compuestos amida adecuados son la urea, formamida, acetamida, benzamida y lauramida. Los agentes nitrantes empleados para convertir la amida a su correspondiente nitroamida puede ser un óxido orgánico o inorgánico del nitrógeno. Algunos ejemplos de óxidos inorgánicos son ácido nítrico o dióxido de nitrógeno, mientras que óxidos orgánicos son los alquil nitratos tales como nitrato de metilo, nitrato de etilo o amil nitrato.

Durante la nitración del compuesto amida; la amida y el agente nitrante reaccionan en proporciones estequiométricas, de manera que una molécula de la amida reacciona con una molécula del agente nitrante para producir una molécula de la nitroamida. Si el agente nitrante es un óxido inorgánico tal como el ácido nítrico, se formará también una molécula de agua junto con la molécula de nitroamida. Así, empleando urea como amida y ácido nítrico teniendo una concentración de por lo menos 10% como agente nitrante, la reacción procede como sigue:



Por otro lado, si el agente nitrante es un óxido orgánico de nitrógeno, tal como nitrato de metilo, se formará también una molécula del alcohol correspondiente del agente nitrante, además de la molécula de nitroamida. Entonces, la reacción procede como sigue:



Cuando se emplean óxidos inorgánicos de nitrógeno como agente nitrante para producir la nitrourea intermedia de la reacción puede efectuarse en un reactor con suficiente agitación para asegurar una reacción completa. Se ha encontrado que es deseable obtener la mezcla de reacción en un ácido mineral fuerte tal como el sulfúrico o ácido fluorhídrico para ayudar en la nitración y prevenir alguna reversión de la nitroamida producida al material nitrado inicial. En esencia, la función del ácido mineral es promover la deshidratación del intermediario nitroamida formado. El agente nitrante y el ácido mineral pueden ser empleados en una razón mol 1:2. La mezcla ácida así producida se enfría con agua (manteniendo a temperatura ambiente o inferior con hielo) para obtener la nitroamida en forma cristalina. Ésta mezcla se sujeta enseguida a la fase de separación para obtener una fase sólida que contiene los cristales de la nitroamida, y una fase líquida, conteniendo el ácido mineral. Los cristales de nitroamida se separan por filtración del ácido mineral y están listos para posterior tratamiento de acuerdo con el proceso.

Si se desea, la mezcla ácida producida por la etapa de filtración se puede deshidratar antes sujetando la nitroamida a un tratamiento posterior. Para tal objeto, la mezcla se sujeta a extracción con un solvente adecuado para obtener un extracto que contenga la nitroamida y una fase -

que contenga agua. La fase extracto conteniendo la nitroamida puede sujetarse entonces a un tratamiento posterior de acuerdo con el proceso. Algunos solventes adecuados -- son dietil éter o dioxano.

Hablando de otras modificaciones del proceso, la reacción entre la amida y el agente nitrante inorgánico -- (en ausencia del ácido mineral) se puede efectuar en el -- fondo de una columna de destilación adecuada. Calentando la columna y la nitroamina previamente formada, se remueve como un azeótropo-agua. Este azeótropo se somete a deshidratación con uno de los solventes, como ya se indicó para obtener la nitroamina intermedia adecuada, como extracto libre de agua para posterior tratamiento.

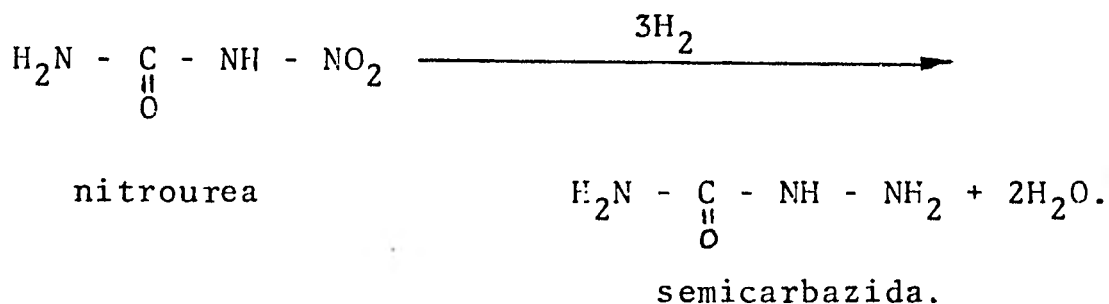
Como se indicó arriba, cuando se emplean óxidos orgánicos de nitrógeno como agentes nitrantes, el producto resultante incluye una mezcla de la nitroamina correspondiente y un alcohol. No es práctico, sin embargo, separar el alcohol por destilación, porque la destilación de la nitroamina sin agua puede traer consigo una rápida descomposición con riesgo de explosión. Por tanto, la mezcla se somete a cristalización, empleando hielo u otro medio adecuado de enfriamiento con objeto de formar los cristales de la nitroamida presente. El alcohol componente de la --

mezcla se separa entonces de los cristales de nitroamida forrada por filtración, y el residuo cristalino queda listo para posterior tratamiento.

Como se indicó previamente, el producto nitroamida obtenido por alguno de los métodos descritos, se deshidrogena a su correspondiente hidrazida como segundo producto intermedio. Este producto nitroamida libre de agua puede ser hidrogenado con o sin solvente, dependiendo de cual proceso se haya empleado para efectuar la nitración. La nitroamida se hidrogena con o sin catalizador, preferentemente entre 50 y 400°C. y a una presión entre 15 y 2000 lb./in.² Algunos catalizadores adecuados para la hidrogenación son el níquel, cobalto o hierro, o dióxido de azufre o catalizadores sólidos en un lecho fijo, aunque también pueden emplearse en estado fluidizado.

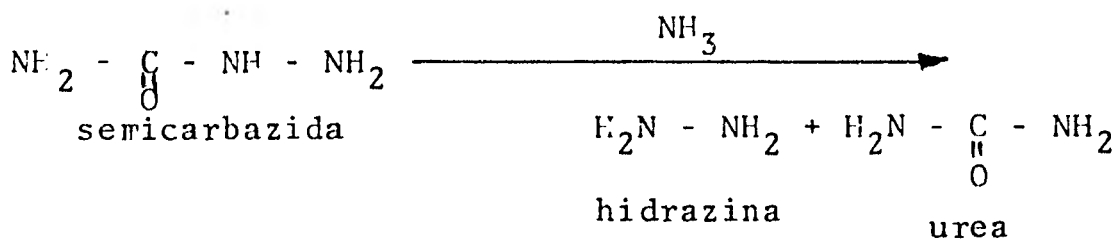
La hidrogenización efectúa la conversión de la nitroamida a su hidrazida correspondiente. El término hidrazida se refiere a compuestos caracterizados con la fórmula siguiente: $X - \overset{\overset{O}{||}}{C} - NH - NH_2$ en la cual X es un grupo amino, tal como NH₂ o un radical orgánico como CH₃, C₅H₁₁ ó C₆H₅, dependiendo de la estructura del grupo amido inicial. La hidrazina se obtiene como una mezcla acuosa y

puede contener un solvente, si se hizo anteriormente una -- extracción para deshidratar la nitroamida. Si se desea, -- el solvente puede ser separado de la hidrazina por flasheo, seguido de la destilación de un poco de agua presente, o -- puede retenerse el solvente en combinación con la hidrazina para posterior tratamiento. La reacción de hidrogenación, empleando nitrourea como nitroamina, se representa como sigue:



Como se indicó previamente, la hidrazida intermedia se somete a amoniólisis con amoníaco anhidro para convertirla a la hidrazina deseada, producto final.

La hidrazida y el amoníaco anhidro reaccionan en proporciones estequiométricas; uno a uno. Así, empleando la semicarbazida como hidrazida adecuada y amoníaco anhidro la reacción procede como sigue:



Se notará que la amoniólisis produce no solamente la hidrazina deseada sino también la amida inicial. La amida así formada puede regresarse a la etapa inicial para uso posterior.

La amoniólisis se lleva a cabo en un reactor presurizado adecuado a una temperatura de 90 a 150°C. Se emplean presiones entre 700 y 1,200 lb./in.². La amoniólisis se efectúa por un período de tiempo que puede variar de unos cuantos minutos hasta varias horas, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión.

REACCION DE UREA CON UN METAL COMO NIQUEL (37).

En este proceso, la hidrazina se produce por --- reacción de urea en condiciones apropiadas con un metal como el níquel, fierro, cobalto, rutenio, rolibdeno, cromo y tungsteno. De estos se prefiere el níquel cuando se trabaja a bajas temperaturas, mientras que se usa fierro cuando el proceso se realiza a temperaturas relativamente altas.

La reacción se efectúa poniendo la urea con el - metal en cantidad adecuada para convertir una cantidad proporcional de la urea a hidrazina y para formar un metal -

carbonil. El metal se encuentra presente en una cantidad equivalente a por lo menos 2% en peso de la urea presente en la zona de reacción. Se sabe que esta mínima cantidad de metal se debe usar para producir cantidades de hidrazina que puedan ser separadas fácilmente.

La temperatura adecuada para la reacción se encuentra entre 40°C. y temperaturas ligeramente inferiores a la descomposición de urea (esto ocurre entre 132 y 150°C.).

Existe una modificación del proceso, en la cual la urea reacciona fundida con el metal (níquel o fierro).

La urea fundida fluye hacia el metal, el cual se encuentra en forma granular; a presión atmosférica. El calor de reacción se suministra primeramente por la urea fundida: el calor adicional se suministra por intercambio indirecto de calor, si es necesario, para mantener el catalizador a la temperatura adecuada. Bajo estas condiciones, la hidrazina formada como gas, sale de la zona de reacción con monóxido de carbono.

Si se emplea níquel se encuentra muy poco carbonilo de níquel en la mezcla de reacción y la hidrazina se re-

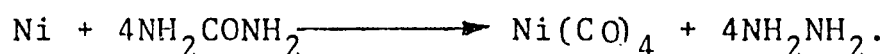
cupera enfriando a 100°C . para separarlo de monóxido de carbono. Si se emplea fierro, se pueden formar algunos carbonilos pero se descomponen fácilmente a monóxido de carbono y fierro. Se forma algo de pentacarbonilo de fierro, el cual puede reaccionar con la hidrazina y otros reactivos presentes para formar un complejo el cual se descompone a semicarbazida y tetracarbonilo de fierro. Estos compuestos se separan fácilmente de la hidrazina a temperaturas superiores a 113°C . La formación de semicarbazida representa un consumo de cuando mucho, una quinta parte de la urea disponible. Estos no pueden considerarse una pérdida puesto que la semicarbazida es un producto utilizable.

En la modificación descrita anteriormente, las funciones del metal como un verdadero catalizador es que se forman compuestos metálicos no estables, siendo los productos principales hidrazina y monóxido de carbono. Si se forma algo de carbonilo de metal, se descompone a la temperatura relativamente alta para mantener esta condición.

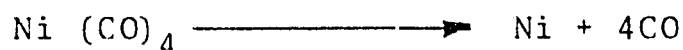
Debe notarse, sin embargo, que una temperatura por debajo del punto de fusión de la urea es adecuado. Se puede emplear una temperatura de 60 ó 70°C .

Existe otra modificación del proceso, según la -- cual, durante el contacto de la urea con el metal se emplea un rango de temperaturas entre 40 y 60°C. usando un exceso de níquel. El contacto se realiza mezclando íntimamente el polvo de níquel con urea pulverizada. El níquel se calienta previamente a una temperatura suficientemente alta para calentar la urea a la temperatura deseada y suministrar el calor de la reacción. Se forma hidrazina líquida por esta operación, mientras que el carbonilo de níquel se produce como gas. El término "hidrazina" se usa por conveniencia, pero se entiende, a menos que otra cosa se indique, que se incluye no solamente hidrazina anhidra la cual se produ--- ce en mayor cantidad, sino también hidrato de hidrazina.

La reacción se escribe con la siguiente ecuación en la cual se emplea níquel como un metal representativo.



El carbonilo así formado se descompone en monóxido de carbono y el metal, lo cual puede representarse por la siguiente ecuación:



El procedimiento para recuperar la hidrazina dependerá de las condiciones de reacción empleadas. Cuando la zona de reacción se mantiene por arriba el punto de fusión de la urea, los principales efluentes son la hidrazina gaseosa y el monóxido de carbono. Se puede formar algo de semicarbazida y tetracarbonilo de fierro, pero se separan fácilmente por enfriamiento de los efluentes a una temperatura en que la hidrazina todavía es vapor. La mezcla hidrazina-monóxido se fracciona en una torre adecuadamente empacada para obtener hidrazina libre de metal carbonil.

En los casos que la temperatura está por debajo del punto de ebullición de la hidrazina, el efluente gaseoso es principalmente monóxido de carbono. Este efluente puede incluir vapores de carbonilo metálico dependiendo del metal empleado y de la temperatura de reacción. Cuando se usa níquel a temperatura relativamente baja, pueden existir vapores de carbonilo metálico en el gas efluente en mayor cantidad que el monóxido de carbono.

La hidrazina líquida y la urea sin reaccionar que le acompaña se remueven de la zona de reacción y se mantiene a temperatura entre 60 y 80°C. durante aproximadamente 60 minutos para descomponer el carbonilo de níquel.

El producto se separa entonces de algo de níquel que se ha asentado, y se destila para remover hidrazina. La urea sin reaccionar se puede recircular al proceso. Se comprenderá que cuando el efluente gaseoso incluye gran -- cantidad de carbonilo de níquel, éste compuesto se separa calentando a una temperatura superior a la descomposición del carbonilo de níquel para recuperar el níquel y usarlo nuevamente como catalizador. La reacción se lleva a cabo - a baja presión, a presión atmosférica o ligeramente mayor, puesto que una presión alta causa que la hidrazina reaccione con la urea, lo cual origina una pérdida de hidrazina.

2.4 Procesos Quimo-nucleares.

PRODUCCION QUIMICO-NUCLEAR DE HIDRAZINA Y BIUREA A PARTIR DE UREA (38).

El objetivo de este proceso es mostrar que mediante irradiación nuclear puede producirse hidrazina, siendo el proceso atractivo económicamente desde el punto de vista del rendimiento; con base en la cantidad y costo de los materiales empleados.

Se utiliza un compuesto con nitrógeno, tal como urea, melamina, guanidina, sus sales o una mezcla de estas como material de reacción. Este material se somete a irradiación nuclear; en un reactor nuclear donde se expone a la acción de la energía de fragmentos de fisión para convertir el reactivo en un producto intermedio, el cual en el caso de la urea es la biurea. Esta puede separarse de los materiales de fisión y la urea que no reaccionó por extracción con amoníaco.

El producto intermedio se hidroliza para producir hidrazina. La materia que no reacciona se recircula al reactor nuclear. La eficiencia de utilización de urea en este proceso es de alrededor del 94% en peso de la urea intro

ducida al proceso.

La etapa de irradiación puede llevarse a cabo en diferentes formas:

- a) Tratamiento de una mezcla de reactivo sólido --- (urea por ejemplo) con material fisiónable natural o enriquecido tal como el óxido de uranio, uranio 235 o plutonio 239. El material fisiónable que se emplea - puede usarse en varias combinaciones químicas o for-- mas físicas compatibles con los otros materiales que deben pasar por el reactor.
- b) Tratamiento de una solución del reactivo con ni-- trógeno en amoníaco líquido a cuya solución se adicio-- na el material fisiónable finamente dividido.
- c) Tratamiento del reactivo con nitrógeno como una - mezcla fundida con el material fisiónable finamente di-- vidido o en fibra de vidrio.
- d) Tratamiento de una solución del reactivo con ni-- trógeno en amoníaco líquido con el material fisiónable contenido en fibra de vidrio.

La mezcla del reactivo y el material fisionable se introduce al reactor nuclear para mantener el suministro del material fisionable para que proceda la reacción en cadena, mientras se remueve del reactor el producto intermedio de reacción junto con el material de fisión a una velocidad proporcional a la velocidad de alimentación del reactor para evitar la acumulación del producto intermedio de reacción y el material de fisión. La alimentación y la salida pueden controlarse de manera que se tengan tiempos de residencia de 0.1 seg. y hasta de una hora. Por supuesto, las velocidades de entrada y salida dependen de la capacidad del reactor nuclear. La separación del producto intermedio puede efectuarse por extracción con un solvente adecuado para ambos; el producto intermedio y el material sin reaccionar. Por ejemplo, el amoníaco; el cual es un buen solvente de urea (una solución saturada de urea en amoníaco a 15°C. contiene alrededor de 45% en peso de urea) y no disminuye el rendimiento de hidrazina puede adicionarse al material de salida para disolver todo el producto intermedio y lo que no reaccionó y separarlos de los materiales de fisión.

La extracción puede efectuarse a una temperatura entre -40 y 100°C. y bajo presión para mantener el amoníaco en fase líquida. La solución resultante se separa ent

ces del material de fisión por filtración o centrifugación. La solución se enfría para cristalizar el producto intermedio, dejando el reactivo en solución. Generalmente enfriando a una temperatura justo por encima de la cual el reactivo permanece en solución será suficiente para cristalizar el producto intermedio. Empleando amoníaco como solvente y urea como reactivo, enfriando a unos 20°C. por debajo de la temperatura de extracción se efectuará una buena cristalización de biurea; la solución amoniacal de biurea puede recircularse al reactor nuclear para irradiación.

Cuando se irradian guanidina o melamina, o mezclas de estos con o sin urea, puede hacerse en alguna de las formas descritas anteriormente. El producto intermedio obtenido como resultado de la irradiación que en el caso de la guanidina es 1,1'biguanidina, y cuando se irradia melamina es N, N'bi(2, 4, 6 triamino-s-triazina), se separa por extracción con un solvente adecuado del material de fisión.

El producto intermedio recuperado se hidroliza por tratamiento con un ácido como el sulfúrico o el fosfórico. La hidrólisis se efectúa a una temperatura entre 100 y 200°C. Se obtiene la sal de hidrazina del ácido ---

usado enfriando la mezcla a una temperatura suficientemente baja para cristalizar la sal. Los cristales se separan por filtración o centrifugación, y la sal convertida a hidrazina y sal de amoníaco por tratamiento con amoníaco en proporción estequiométrica para que ocurra la reacción. Esta reacción ocurre a una temperatura entre -40 y 50°C .

Durante la irradiación en el reactor nuclear, circula un medio de enfriamiento adecuado, tal como aire para intercambiar calor con la mezcla del compuesto con nitrógeno y el material de fisión para prevenir un aumento de temperatura al punto en que el producto intermedio se descomponga. Preferentemente, la temperatura en la zona de mezcla se mantiene en el rango de 30 a 100°C .

La intensidad de irradiación no es crítica pero es uno de los factores más importantes que determinan el tiempo necesario para obtener los resultados deseados.

La irradiación puede efectuarse satisfactoriamente en reactores nucleares operados con un flujo de neutrones en el rango 10^{14} a 10^{15} neutrones por centímetro cuadrado por segundo, aun cuando el proceso no se limita a efectuar la irradiación en reactores nucleares operados con tal flujo de neutrones puede efectuarse en reactores

nucleares en los cuales los ataques de energía de los fragmentos de fisión y la energía de neutrones sean disponibles.

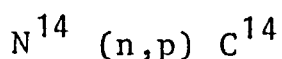
Se prefiere usar la energía de los fragmentos de fisión a la energía de los neutrones y la radiación gamma disponible en un reactor nuclear. Cuando se pasa una solución de urea en amoníaco a través de un reactor nuclear, donde la solución se pone en contacto con un empaque de fibra de vidrio conteniendo uranio 235, la realización de la reacción depende de:

- 1) Contenido de U^{235} en la fibra de vidrio.
- 2) Densidad del empaque de fibra de vidrio.
- 3) Flujo de neutrones.
- 4) La velocidad de flujo de la solución a través de la sección del reactor nuclear.

Las condiciones óptimas para conversiones altas se determinan después de varias pruebas.

Lo que ocurre durante la irradiación no está completamente entendido. La siguiente explicación se considera razonablemente adecuada para un mejor entendimiento del proceso. La irradiación en el reactor nuclear tiene su

efecto directo en el contenido de nitrógeno de la urea, -- guanidina y melamina, como tales o en la forma de las sa-- les de los ácidos clorhídrico, sulfúrico o nítrico. Una - pequeña fracción de los átomos de nitrógeno reaccionan con neutrones para producir un protón y un carbono como sigue:



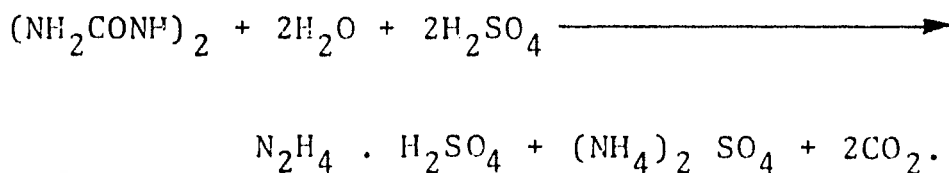
Esta reacción libera alrededor de 450,000 elec-- trón-volts de energía en la forma de movimiento rápido de - átomos producidos. Esta energía trae consigo un cambio en la urea para formar biurea, y en la guanidina, y melamina - para dar lugar a productos intermedio, los cuales cuando - se hidrolizan producen hidrazina.

En el caso de la urea las reacciones pueden ordenarse como sigue:

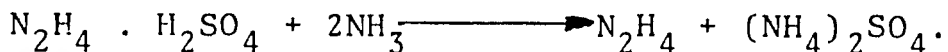
Irradiación:



Hidrólisis:



Amoniación:



De acuerdo con una materialización de este proceso, un óxido de uranio enriquecido (UO_2) conteniendo un 10% en peso del isótopo U^{235} se mezcla con urea, guanidina o me lamina, o bien, mezclas de éstos en estado sólido, fundido o en solución para producir mezclas conteniendo alrededor de 20% en peso de UO_2 . La mezcla se alimenta al reactor nuclear para proceder con la reacción.

PRODUCCION DE HIDRAZINA ANHIDRA A PARTIR DE AMONIACO (39).

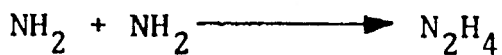
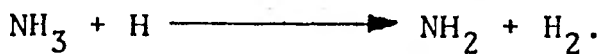
Se sabe que existen datos considerables en la literatura relativos a la fisión atómica, así como de los materiales apropiados, las circunstancias relativas y los requisitos de la masa crítica, para mantener una reacción continua de este tipo. El proceso se relaciona con un reactor nuclear simplificado y la planta de producción que puede ser empleada en el proceso. Una ventaja importante de la técnica consiste en el relativamente bajo costo de procesamiento, de manera que el producto resultante puede ser obtenido a una fracción de costo normal de hidrazina anhidra.

Este proceso, proporciona el establecimiento de un fluido sustancialmente homogéneo que incluye material fisionable y amoníaco líquido, y la disposición controlable de tal fluido en una masa crítica para establecer un proceso continuo de fisión en el cual los neutrones emitidos son termalizados por las propiedades moderadoras del amoníaco para sostener la reacción de fisión. Los fragmentos de fisión del material en el fluido producirán una alta temperatura efectiva a lo largo de la trayectoria de tales fragmentos, rompiendo así moléculas de amoníaco, la interacción de las moléculas y fragmentos de estas durante el rápido enfriamiento en la producción de hidrazina.

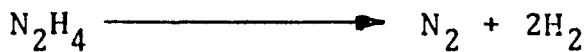
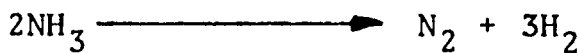
Se producen otros materiales al mismo tiempo, tales como hidrógeno. El reactor usado es una unidad homogénea simplificada respecto a la mayoría de los reactores nucleares. También el reactor tiene un coeficiente de temperatura negativo de reactividad de manera que es extremadamente seguro para su utilización industrial. Puede formarse un fluido homogéneo, por la mezcla íntima de partículas finamente divididas de material fisionable en amoníaco líquido.

Considerando las reacciones químicas que ocurren en el proceso, se desea formar hidrazina a partir de amoníaco.

Pueden ocurrir varias reacciones del rompimiento de las moléculas de amoníaco, y la consiguiente reacción deseada puede considerarse como una combinación de las siguientes reacciones:



Pueden ocurrir algunas otras reacciones indeseables en diferentes grados, de aquí puede escribirse lo siguiente:



En la determinación de los parámetros del proceso de reacción es necesario contar con la información de los productos indeseables en la producción de hidrazina y también el manejo de las condiciones a las que la velocidad de descomposición de hidrazina por los rompimientos térmicos y catalíticos no sean excesivos. Al respecto la temperatura de operación del proceso se mantiene suficientemente baja de manera que la descomposición térmica de hidrazina se ---

reduzca, siendo posible limitar esto al orden de 0.01% por día. La descomposición catalítica se minimiza por eliminación en el sistema de hierro libre o iones de cobre y cromo, así como los óxidos de estos metales.

Se sabe que de unos 200 millones de electrón----volts de energía liberados por cada fisión alrededor de---168 millones de electrón-volts de energía residen en los - fragmentos de la fisión. El proceso permite la utiliza---ción de esta mayor porción de energía de fisión nuclear -- por el mezclado íntimo de amoníaco reaccionante con el material fisionable. Con objeto de utilizar la energía de los fragmentos de fisión, es necesario que los fragmentos pasen por el amoníaco reaccionante. Puesto que la trayectoria libre media de los fragmentos de fisión es muy corta se deduce que emergerán unos cuantos fragmentos de --- grandes partículas sólidas. Aunque es adecuada una solución de material fisionable, lo siguiente se refiere a un fluido conteniendo una dispersión uniforme de partículas finamente divididas de material fisionable.

De esta manera, la reacción de fisión de mate---rial empleado liberará fragmentos de fisión los cuales --- emergen fácilmente de la partícula para pasar a través del amoníaco reactivo y consecuentemente depositar la mayor -- parte de la energía de fisión. Se ha determinado que el -

tamaño de las partículas de material fisionable empleado no debe exceder 10 micrones. De acuerdo con la máxima utilización de energía disponible, y también la obtención de los productos deseados, es de extrema importancia que se proporcione una sofocación rápida. Se ha determinado que los fragmentos de fisión producen una densidad de energía correspondiente a una temperatura efectiva del orden de $10,000^{\circ}\text{K}$. a lo largo de las trayectorias de ionización, y en el sistema actual donde los fragmentos de fisión son acarreados por el reactivo, hay una sofocación instantánea de reacción por la energía liberada así como colisiones moleculares normales en el fluido que transferirán el exceso local de energía de ionización hacia los extremos circundantes del fluido rápidamente.

Hay, de hecho, un tiempo de sofocación del orden de millonésimas de segundo, puesto que la energía es disipada rápidamente por acción molecular, y esto congela la reacción o mantiene los átomos formados reagrupados a lo largo de la trayectoria de alta temperatura de los fragmentos de fisión, en vista de que la energía de que se dispone es insuficiente para la descomposición de tales fragmentos.

Respecto a las partículas de material fisionable pueden emplearse uranio, torio, plutonio, y una amplia variedad de compuestos de esos elementos. Uno de los compues

tos más comunes como material fisionable es el óxido de -- uranio.

También es posible emplear hidruros de uranio, -- carburos, nitruros, nitratos y sulfuros. Cuando se usa óxi-- do de uranio, las reacciones empleadas no liberan suficien-- te cantidad de oxígeno como para considerar que hay ries-- gos elevados.

El reactivo líquido, incluyendo las partículas de material fisionable y una baja concentración de hidrazina - formada se enfría apropiadamente y puede recircularse a tra-- vés del volumen de reacción. La cantidad de líquido recir-- culado puede variar.

Así, el rendimiento de hidrazina para cada paso a través del volumen de reacción es variable y depende de numerosos factores incluyendo el tiempo de residencia de el - reactivo y el material fisionable en el volumen de reac--- ción, así como del número de moléculas de hidrazina forma-- das por quantum de energía liberada por cada fisión.

Aunado al ciclo del proceso también se incluye - un ciclo gaseoso; donde el nitrógeno e hidrógeno formados como subproductos de hidrazina en la reacción nuclear se --

eliminan, y se adiciona suficiente cantidad de nitrógeno para combinar con el nitrógeno e hidrógeno removidos para formar amoníaco, el cual es devuelto entonces al volumen de reacción.

En el ciclo de gas auxiliar, también se remueven ciertos productos gaseosos de la fisión. Al respecto se producen Xenón, Kriptón y Carbono 14 como CH_4 en el volumen de reacción. Estos isótopos radiactivos particulares son de gran valor y se remueven para ser vendidos en cantidades industriales.

Respecto a los parámetros de operación se sabe que la reacción puede efectuarse ventajosamente a una presión de 500 lb./in.^2 y que la temperatura de reacción debe mantenerse en el rango de 120°F. , se ha determinado que un aumento en la presión no aumenta el rendimiento de hidrazina.

Junto con la optimización de los parámetros de operación, se ha determinado que el control de la reacción puede totalizarse por la provisión de medios de absorción de neutrones, por ejemplo en forma de varillas de control.

El amoníaco líquido que circula a través del reac

tor sirve para remover el exceso de calor; así que los sistemas integrales de enfriamiento los cuales son convencionales en reactores nucleares, no son necesarios, y la transferencia de calor del fluido primario puede completarse fuera del reactor. Esto proporciona la ventaja que se reducen los problemas de mantenimiento.

Para un sistema como este, el fluido del reactor suministrará una concentración de hidrazina de un 1%. Se sabe que el enlace nitrógeno-hidrógeno requiere 84,200 calorías por mol para romperse; de aquí se puede calcular que 27.3 moléculas de hidrazina pueden obtenerse teóricamente por cada 100 electrón-volts de energía liberada en la reacción de fisión. Este proceso está basado en un factor de rendimiento $G=1$; donde G es un rendimiento cuántico (el cual es igual al número de moléculas hidrazina formada por 100 electrón-volts de energía liberada). Este factor de rendimiento debe ser conservativo. El valor relativamente bajo compensa algunos factores en el proceso que tienden a disminuir el rendimiento, y particularmente las reacciones químicas indeseables. Aún con este bajo factor de rendimiento empleado, resulta ser un proceso de producción altamente económico.

2.5 Producción Directa de Hidrazina Anhidra.

La hidrazina y sus derivados se producen generalmente en solución acuosa diluída requiriendo procedimientos caros y complicados, y el consumo de grandes cantidades de energía calorífica para concentrar y purificar la solución para manejarla como producto comercialmente aceptable. -- Además estos métodos requieren un control de proceso muy bueno y supervisión cuidadosa de cada etapa de la operación para evitar la formación de subproductos indeseables.

De esta manera, ha sido práctico producir hidrazina en la primera etapa como solución acuosa diluída conteniendo de 2 a 4% de hidrazina. Para convertir esta solución a un producto comercial tal como hidrazina anhidra, hidrato de hidrazina de concentración 57%, o una solución acuosa más concentrada en forma apropiada, requiere un gran costo para la evaporación, destilación y operaciones de tratamiento químico.

Los procesos discutidos en esta parte tienen el común denominador de producir hidrazina en forma anhidra, pasando por alto la etapa de concentración.

REACCION DE CLORO ANHIDRO CON AMONIACO ANHIDRO.
(40).

Esta síntesis comercial involucra, en primer término la formación de monocloramina por reacción del hipoclorito de sodio y una solución acuosa de amoníaco o urea, y posteriormente la reacción de cantidades adicionales de amoníaco acuoso ya en solución con la monocloramina. También se ha sintetizado hidrazina experimentalmente (1) por la reducción de compuestos conteniendo un enlace nitrógeno-nitrógeno, (2) por la descomposición de amoníaco y, (3) métodos misceláneos, incluyendo otros procedimientos de oxidación de amoníaco.

Los rendimientos en procesos consistentes en la reducción de compuestos conteniendo un enlace nitrógeno-nitrógeno han sido lo suficientemente bajos como para garantizar su funcionamiento como un proceso técnico. La descomposición de amoníaco se ha mejorado por pirólisis y por otros métodos, pero en tales procesos, los rendimientos corresponden en el mejor de los casos a 0.25% basados en el amoníaco que se somete a descomposición.

En la oxidación de amoníaco por hipoclorito de sodio, se cree que primero se forma cloramina, e hidróxido de

sodio. La adición de un exceso de amoníaco forma hidrazi--na, cloruro de sodio y agua. Esta reacción es lenta y com--pite con una tercera reacción que convierte la hidrazina; --por reacción con cloramina en cloruro de amonio y nitróge--no. Esta reacción efectivamente, mengua el rendimiento de hidrazina.

Por tanto se ha formalizado en la literatura que es necesario un álcali con objeto de convertir la cloramina por el amoníaco en hidrazina. También se ha dicho que para obtener hidrazina por oxidación de amoníaco, el amoníaco se usa en solución acuosa, o se involucra una reacción en la --que se forma agua, trabajando así inevitablemente con una --solución acuosa. En tal caso, la solución debe ser deshi--dratada con objeto de obtener hidrazina anhidra.

Para algunos usos comerciales es conveniente usar hidrazina anhidra. La deshidratación es un proceso difícil y caro. Por otro lado, si se obtiene hidrazina como producto anhidro se eliminan costos.

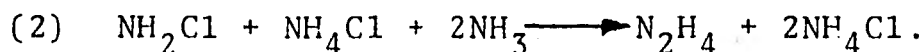
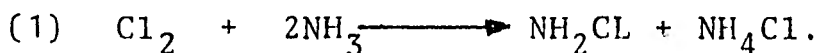
También se ha encontrado que con el uso de amoníaco anhidro y cloro se puede formar hidrazina en cantidades considerables mediante reacción química de amoníaco con cloro para formar primero cloramina y después hidrazina, hay --más que suficiente amoníaco presente para convertir sustan--

cialmente todo el cloro en cloruro de amonio.

La reacción global es:



La reacción ocurre en dos etapas como sigue:



La reacción de la ec. (1) es rápida y aparentemente cuantitativa. No ocurre formación de hidrazina en este punto a condiciones moderadas, pero el proceso puede ser desplazado operando a una temperatura y presión más altas, para rendir cantidades apreciables de hidrazina en la fase vapor de la reacción. Después que los productos gaseosos de la primera etapa se condensan y se forma hidrazina como se muestra en la reacción (2).

Esta reacción es lenta. Ocurre en competencia con reacciones que producen nitrógeno en lugar de hidrazina. Una razón mol grande de amoníaco a cloro en la fase líquida de -

reacción tiene un efecto altamente benéfico en el rendimiento de hidrazina. El uso de un solvente inerte (miscible -- con amoníaco líquido a las condiciones dadas) para diluir la mezcla líquida también aumenta el rendimiento de hidrazina.

Las reacciones previamente conocidas de cloro con amoníaco son la producción de cloramina en forma de monocloramina, dicloramina y tricloramina (por ejemplo tricloruro de nitrógeno) así como la producción de nitrógeno libre.--- De Long, por acción de cloramina sobre una solución acuosa de cloruro de amonio, obtuvo tricloruro de nitrógeno como un líquido amarillo aceitoso el cual era violentamente explosivo. Se deduce de aquí que los investigadores han evitado la interacción de amoníaco anhidro y cloro, a causa de la violencia de la reacción y los peligros que acarrea la formación de tricloruro de nitrógeno.

Los investigadores han reportado que es necesario un exceso de amoníaco para evitar la formación de tricloruro de nitrógeno.

Por la reacción de cloro anhidro con un exceso de amoníaco anhidro, se puede obtener hidrazina en un rendimiento de 30% del teórico con base en el cloro de la reacción global.

Cuando el gas cloro, el cual se diluye con gas nitrógeno, se mezcla con un exceso de amoníaco y posteriormente la mezcla gaseosa se condensa y el líquido resultante se almacena y se deja que el amoníaco en exceso se evapore; se obtiene una mezcla sólida que contiene hidrazina. Entre mayor sea la razón mol de amoníaco a cloro dentro de límites razonables, mayor es el rendimiento de hidrazina. Específicamente, con razones mol de menos de 50 a 1, aunque se obtiene hidrazina, el rendimiento es muy bajo, pero con una razón de 350 a 1, se obtienen rendimientos de hasta un 30% basado en el cloro total.

Se encontró que el efecto de la razón amoníaco---cloro en el rendimiento de hidrazina ocurre en unas trampas de condensación mejor que en el tubo de la reacción en fase gaseosa. En otras palabras, la reacción gaseosa, la cual se lleva a cabo en un tubo no es particularmente sensible a la razón amoníaco-cloro, un exceso suficiente de amoníaco evita la formación de tricloruro de nitrógeno o dicloramina. La reacción en la trampa, sin embargo, es sensible a este cociente.

La hidrazina anhidra puede recuperarse de la mezcla de productos de reacción por métodos complicados. La mezcla puede consistir de hidrazina y cloruro de amonio; --

también puede estar presente amoníaco sin reaccionar y monocloramina. La monocloramina reaccionará con el amoníaco para formar cloruro de amonio y nitrógeno o hidrazina y cloruro de amonio. La amplia separación de los puntos de ebullición del nitrógeno ($-195^{\circ}\text{C}.$), amoníaco ($-33^{\circ}\text{C}.$) e hidrazina ($113^{\circ}\text{C}.$) con cloruro de amonio remanente sólido de hasta $350^{\circ}\text{C}.$ facilita la separación por destilación fraccionada ordinaria o por destilación azeotrópica. También el amoníaco sin reaccionar y el nitrógeno pueden evaporarse a presión atmosférica a temperatura ambiente, el residuo disuelto en agua y acidulando y entonces reaccionando con un aldehído para formar un derivado de hidrazina y recuperarlo así.

Se encontró que el rendimiento de hidrazina formada por la reacción de amoníaco y cloro puede mejorarse sujetando la mezcla de producto a calentamiento (más de $150^{\circ}\text{C}.$) y presión.

Desviando los productos mezclados de la reacción de cloro gaseoso con un gran exceso de amoníaco a través de un tapón de lana de vidrio, el cloruro de amonio producido en la reacción de la expresión (1) puede ser removido dejando una mezcla gaseosa anhidra de amoníaco, cloramina y nitrógeno. Esta mezcla puede usarse como fuente de clora-

mina seca para la preparación de hidrazina o para una variedad de otras reacciones químicas sintéticas. Aún más es posible absorber la cloramina en éter seco y así obtener una solución etérea seca de cloramina la cual consiste de pequeñas cantidades de amoníaco.

Se prefiere que el producto gaseoso de la reacción de cloro y amoníaco (de los cuales puede o no ser removido cloruro de amonio), no sea enfriado súbitamente antes de que este producto entre al amoníaco. Las observaciones indican que el enfriamiento de este producto gaseoso - - - - ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$) puede promover la formación de cloruro de amonio y nitrógeno mejor que hidrazina. Esta es una reacción reductora de rendimiento. Por tanto, por esta y otras razones es mejor introducir productos de la reacción gaseosa en amoníaco líquido tan rápido como el enfriamiento previo lo permita.

REACCION DIRECTA DE CLORO Y AMONIACO EN FASE GAS EN UN PROCESO POR ETAPAS (41).

La reacción directa de cloro y amoníaco para producir hidrazina podría ser una posibilidad atractiva en la reducción de costos y complejidad del proceso, particularmente si el proceso permite la recuperación directa del ---

producto en forma anhidra. Es bien sabido, sin embargo, -- que la reacción de cloro y amoníaco es difícil de controlar y procede con gran rapidez para formar tricloruro de nitrógeno con el peligro consiguiente de explosión.

Por esta razón aparentemente la producción de hidrazina en esta forma no se ha tomado en cuenta como una posibilidad comercial.

Este proceso tiene ciertas ventajas relacionadas con su naturaleza por etapas. Por ejemplo, tiene la característica especial de ser un proceso limpiador puesto que el subproducto cloruro de amonio producido en la reacción inicial de amoníaco con cloro en fase gas puede ser filtrado o separado de la corriente gaseosa antes de la formación de hidrazina anhidra en la segunda reacción. Así la segunda etapa de reacción no se complica por la presencia de cloruro de amonio, obteniéndose mejores rendimientos y recuperación y separación de hidrazina anhidra. Además, el proceso por etapas proporciona un control por variables de cada etapa de reacción.

En el proceso, el cloro y amoníaco reaccionan en forma gaseosa para producir monocloramina. La temperatura de reacción se limita a 100°C., ventajosamente empleando nitrógeno u otro gas inerte como diluyente del cloro. La ---

razón molar de amoníaco a cloro debe ser entre 20 y 40:1. -
Controlando la temperatura por dilución con nitrógeno a clo-
ro no debe ser inferior a 50:1.

La mezcla gaseosa resultante se pasa por medios -
de separación para remover el subproducto cloruro de amo- -
nio, y se adiciona amoníaco suficiente de manera que la ra-
zón molar de amoníaco a monocloramina sea de cerca de 100 a
500 moles de amoníaco por mol de monocloramina. La mezcla
se calienta entonces en una zona de reacción a una tempera-
tura entre 25 y 100°C. preferentemente entre 40 y 60°C. a -
presión de 50 a 500 lb./in.². Estas condiciones se mantie-
nen por lo menos durante media hora y se puede dejar entre
1 y 8 horas, y la hidrazina se recupera de los productos de
reacción.

Por ejemplo, los productos de reacción, los cua- -
les incluyen hidrazina, amoníaco, cloruro de amonio e hidro-
cloruro de hidrazina pueden enfriarse y condensar adicionan-
do sosa cáustica en proporción 2 a 1 mol de cloruro. Una -
mol de sosa sirve para liberar los productos de la reacción
y formar cloruro de sodio y la segunda mol se combina con -
el agua formada en la neutralización. La solución de amo- -
níaco líquido anhidro puede separarse entonces del cloruro
de sodio insoluble y NaOH·H₂O e hidrazina anhidra recupera-

da por evaporación de amoníaco a presión atmosférica hasta que el líquido esté a temperatura ambiente.

Cuando el cloro y el exceso de amoníaco no se mezclan en estado gaseoso, se forma cloruro de amonio en gran cantidad y se producen altas temperaturas. A estas temperaturas, el cloruro de amonio empieza a descomponer la monocloramina y por consiguiente el rendimiento del producto deseado obtenido por la mezcla de los gases es insignificante.

Diluyendo el cloro con nitrógeno u otro gas inerte antes de la reacción con un exceso de amoníaco se facilita el control de la temperatura de reacción. Como se dijo previamente, la razón molar de amoníaco a cloro no debe ser menor a 10:1 y superior a 50:1, y el cociente nitrógeno cloro no debe ser inferior de 10:1. En general, conforme aumenta la razón amoníaco-cloro, el rendimiento de monocloramina aumenta.

Por ejemplo, se han obtenido rendimientos del orden de 94% del teórico por reacción a condiciones controladas de razón mol de amoníaco a cloro y a nitrógeno de 78:1:16, sin embargo, con un aumento de amoníaco con respecto al cloro, aumentan los costos, la concentración de monocloramina en la corriente de gas resultante es tan baja que el proceso para

obtener hidrazina es imposible. También en proporciones -- más bajas de amoníaco a cloro disminuye el rendimiento, probablemente debido a un mezclado inferior o protección de -- gas cloro de cloruro de amonio, protección de monoclорamina del cloro, etc.

La razón nitrógeno-cloro no debe ser inferior a - 5:1 y se mantiene ventajosamente entre 8:1 y 15:1 con objeto de controlar la temperatura de reacción satisfactoriamente y obtener altos rendimientos de monoclорamina. Las diluciones mayores a 25 moles de nitrógeno por mol de cloro, -- aunque bajan la temperatura de reacción, incrementan el rendimiento ligeramente y no es útil para nuestros propósitos. Usando proporciones dentro de los rangos preferidos, la concentración de cloramina en los gases diluentes generalmente se aproxima a 4%.

La siguiente tabla ilustra los rendimientos de monoclорamina basados en la carga de cloro, obtenida en una -- corriente gaseosa por un período de dos horas, mientras se cambiaron las cantidades de amoníaco, nitrógeno y cloruro -- introducido al cambiador de reacción.

Razón molar	Rendimiento de monoclорamina (%)
$\text{NH}_3:\text{N}_2:\text{Cl}_2$	

30:15:1	82.6
40:15:1	82.3
30:8:1	81.4
30:22:1	80.5

Como se dijo anteriormente, en la reacción, inicial para formar monocloramina, se produce mucho cloruro de amonio el cual debe ser removido del recipiente de reacción con el fin de que la reacción proceda a la velocidad adecuada. Una dificultad adicional es causada por la concentración de cloruro de amonio.

El cloruro de amonio producido como subproducto de la primera reacción es muy puro. Si se desca, puede tratarse con cal o en alguna otra forma para recuperar amoníaco, cloro y/o cloruro de hidrógeno.

La reacción en la segunda etapa entre exceso de amoníaco y monocloramina puede realizarse separando primero el amoníaco y la monocloramina de la mezcla gaseosa por licuefacción a presión atmosférica. Un medio conveniente para refrigeración y condensación de estos componentes es el bióxido de carbono sólido solo o en mezcla con acetona, éter, cloróformo, tetracloruro de carbono. Solamente el gas inerte usado para diluir el cloro pasa a través del

condensador y se descarga o se recircula para ser usado nuevamente. Alternativamente, la mezcla gaseosa de monocloramina, amoníaco y gas inerte puede comprimirse directamente en equipo adecuado y así mantenido durante suficiente tiempo a la temperatura deseada para efectuar la segunda reacción.

Se encontró que los rendimientos máximos de hidrazina se obtienen cuando una mezcla de amoníaco y monocloramina en razón de 180 a 500 moles de amoníaco por mol de monocloramina se ponen a una temperatura entre 40 y 60°C. en un espacio de reacción delimitado a una presión de 50 a 500 lb./in.² y así mantenido durante 10 a 20 horas. Las razones molares de menos de 100 a 1 generalmente resultan en rendimientos más bajos y razones de más de 500 a 1 no sólo son ineficientes para incrementar el rendimiento sino también económicamente improbables.

Aún cuando se obtienen rendimientos altos a temperaturas entre 40 y 60°C. se pueden obtener resultados satisfactorios en el rango de 25 a 100°C. El tiempo de reacción puede variar de 0.5 a 24 horas o más. Tiempos más cortos pueden ser insuficientes y mayores no son ventajosos.

REACCION DE AMINO Guanidina O SU SAL CON EXCESO --
DE AMONIACO (42).

Se ha sugerido que puede producirse hidrazina por hidrólisis destructiva de aminoguanidina, por alcalis cáusticos en solución acuosa. Como resultado de esta hidrólisis, el núcleo de guanidina se destruye y se forman carbono y bióxido de carbono como subproductos, los cuales son de poco valor comercial comparado con la guanidina destruída.

También el proceso rinde solamente una solución acuosa diluída de hidrazina. En el presente proceso, se puede producir hidrazina anhidra usando aminoguanidina o una sal de aminoguanidina y exceso de amoníaco como materia les reaccionantes.

La aminoguanidina o su sal reaccionan con amoníaco hasta que se alcanza el equilibrio. El amoníaco sirve también para solubilizar a la aminoguanidina para formar una mezcla de reacción fluída. Acerca del comportamiento de la reacción, la mezcla de reacción contiene esencialmente hidrazina, amonoguanidina sin reaccionar, amoníaco y guanidina.

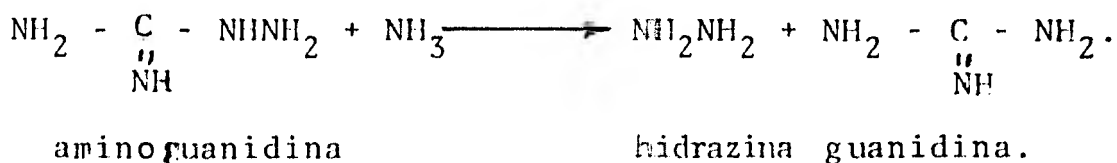
El amoníaco puede recuperarse para volver a ser -

usado, la hidrazina recuperada de la mezcla de reacción por destilación y la aminoguanidina sin reaccionar y la guanidina separadas por procedimientos de diferencia de solubilidad. La aminoguanidina sin reaccionar puede ser recirculada para reusarse en el proceso. Además la guanidina puede convertirse a aminoguanidina factible de reusarse en el proceso.

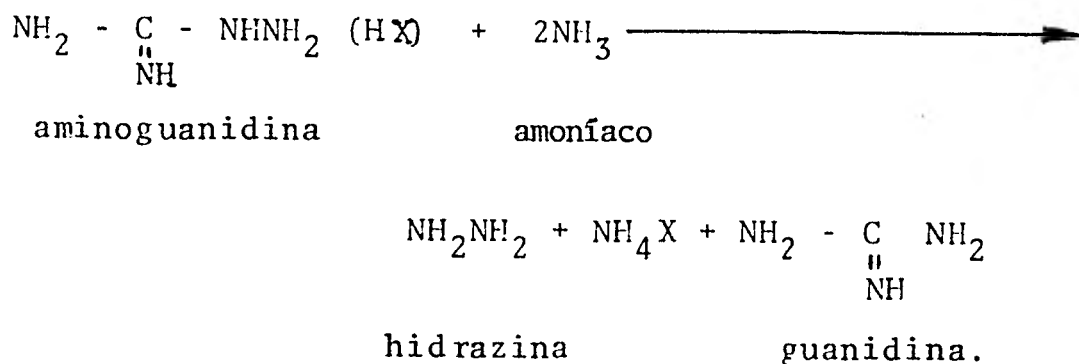
El proceso es factible para la producción comercial continua de hidrazina ya que los núcleos de guanidina no se destruyen en el proceso y pueden ser reconvertidos a aminoguanidina, (uno de los materiales reactivos), o utilizados como subproductos. Este proceso mejorado es relativamente simple y permite la producción directa de hidrazina anhidra a un costo moderado y con rendimientos relativamente altos, y también hace innecesarios procedimientos costosos requeridos para la deshidratación de la solución de hidrazina producida.

Las reacciones básicas del proceso son:

I. Aminoguanidina a hidrazina:



II. Sal de aminoguanidina a hidrazina:



(HX representa un ácido).

En el proceso, una base anhidra aminoguanidina, - como se muestra en la ecuación I, o una sal seleccionada de aminoguanidina, como se muestra en la ecuación II reacciona con amoníaco líquido anhidro en la proporción de una mol de aminoguanidina a 10 ó 20 moles de amoníaco a una temperatura de 50 a 200°C. La reacción puede efectuarse en una autoclave, o un reactor construído de manera que resista la presión de la reacción, y que permita que se alcancen las condiciones de equilibrio.

El efecto solubilizante del amoníaco permite el - uso de aminoguanidina anhidra o una sal como material ini- cial, y facilita la producción directa de hidrazina sustan- cialmente anhidra libre de agua o algún otro constituyente fluidizante.

Cuando se usa aminoguanidina como material inicial, la mezcla de reacción a la salida del autoclave contendrá hidrazina anhidra, exceso de amoníaco sin reaccionar, algo de aminoguanidina sin reaccionar y una mol aproximadamente de guanidina por cada mol de hidrazina formada.

Cuando se usa inicialmente una sal de aminoguanidina, la mezcla de reacción contendrá una sal de amonio junto con la hidrazina, amoníaco sin reaccionar, aminoguanidina sin reaccionar y guanidina.

El núcleo de guanidina no se destruye ni se modifica durante la reacción, pero puede convertirse fácilmente en un subproducto útil.

Algunas de las sales comerciales de aminoguanidina son de aplicación práctica como material inicial y se encuentran como bicarbonato, sulfato, fosfato, cloruro y acetato de aminoguanidina, mientras que las sales como oxalato, fluoruro y bromuro, que también pueden usarse, son costosas. Otras sales de aminoguanidina como perclorato y nitrato son explosivos en la obtención de hidrazina y por esta razón son menos deseables.

La mezcla de reacción, como se remueve del auto-

clave una vez que se completa la reacción a las condiciones de equilibrio, se puede conducir a un separador de amoníaco donde el amoníaco puede evaporarse y así recondensar para ser usado nuevamente.

Por destilación de la mezcla de reacción, se puede recuperar hidrazina anhidra. La hidrazina se puede destilar como producto en el domo a 113°C. a presión atmosférica. Es mejor realizar la destilación a la presión efectiva más baja y a la temperatura reducida correspondiente para minimizar la descomposición de hidrazina. Después de la recuperación de hidrazina, la aminoguanidina sin reaccionar y la guanidina formada se pueden separar para usarse en otros procesos.

2.6 Otros Procesos para Obtener Hidrazina.

Existen otros procesos para la producción de hidrazina, algunos de los cuales necesitan sofisticado y caro equipo así como el consumo de grandes cantidades de energía y tienen la desventaja de funcionar con una eficiencia menor a la de muchos procesos descritos anteriormente. Tomando en consideración, se hace necesario mencionar solamente los títulos de tales procesos.

- a) Hidrogenación del compuesto nitroso bimolecular - de una olefina (43).
- b) Reacción entre óxido nitroso y amoníaco o hidrógeno (44).
- c) Hidrogenación de Dinitrosopentametilentetramina (45).
- d) Combustión de hidrógeno, seguido por enfriamiento con una corriente de amoníaco, de alta velocidad (46).
- e) Combustión de metano, seguida por enfriamiento -- con una corriente de amoníaco de alta velocidad - (47).
- f) Reacción de amoníaco con tolueno (48).
- g) Oxidación parcial de amoníaco para convertirlo en hidrazina (49).
- h) Electrólisis de cloruro de sodio en amoníaco líquido (50).
- i) Reacción entre una haloamina y un metal (51).

C A P I T U L O 3.

TRATAMIENTOS POSTERIORES PARA SOLUCIONES
OBTENIDAS DE HIDRAZINA.

3.1 Recuperación de Hidrazina del Licor de Reacción

SEPARACION DE HIDRAZINA DE CLORHIDRATO DE HIDRAZINA (52).

En la literatura se reporta un método en que amoníaco anhidro se oxida por cloro anhidro para producir hidrazina disuelta en amoníaco líquido. Desafortunadamente, el método produce también cloruro de amonio, el cual se disuelve en la mezcla de reacción final. Para obtener hidrazina anhidra, es necesario encontrar un medio eficiente para separarla de esta mezcla. Aunque la hidrazina libre está presente en la solución líquida de amoníaco junto con el cloruro de amonio, es relativamente difícil aislarla, ya que la baja temperatura de ebullición del amoníaco causa destilación simple que resulta en la separación del amoníaco primero y la formación de un residuo de cloruro de amonio y clorhidrato de hidrazina.

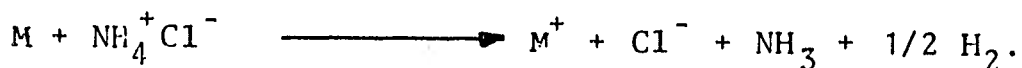
Un método de separación de hidrazina del clorhidrato de hidrazina es tratarla con nitrato de sodio en metanol. La mayor parte del cloruro se convierte en cloruro de sodio el cual precipita y se remueve por filtración, quedando una solución de hidrazina en metanol.

Existen reportes de que la destilación deja un residuo de hidrazina anhidra pura; sin embargo, la experien--cia muestra que la separación de hidrazina del metanol no es satisfactoria. La reacción por la cual el metilato de sodio libera hidrazina es el mecanismo ordinario del desplazamiento de una base más débil por una más fuerte. La des-ventaja de adicionar otro material volátil a una mezcla de hidrazina-amoníaco-cloruro de sodio es obvia, ya que esto -complica la separación.

En el proceso a discusión se obtiene hidrazina anhidra pura a partir de una sal halogenada o de mezclas de -hidrazina y las sales de halógeno de amoníaco disuelto en -amoníaco líquido.

El método involucra la adición a la mezcla de ---reacción de una cantidad estequiométrica basada en la canti--dad total de cloruro, de una tierra de metal alcalino di---suelta en amoníaco, con lo cual el cloruro se asocia con el alkali metal y los iones amonio se convierten en amoníaco. La hidrazina puede recuperarse fácilmente de esta mezcla --por destilación. El mecanismo por el cual este proceso ope--ra es una reacción de oxido-reducción, en la cual un elec--trón del alkali adicionado reduce los iones amonio asociados con un ion halógeno y produce amoníaco y la sal del metal --

adicionado, como lo muestra la siguiente ecuación:

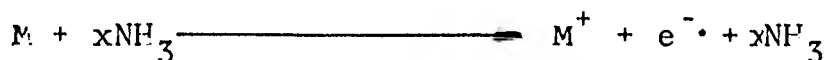


El haluro del metal alcalino es inerte con respecto a la hidrazina, y esta última es fácilmente separada. Se sabe que el amoníaco líquido anhidro disolverá las sales de metales alcalinos. Las soluciones diluídas tienen un color azul, y las concntradas tienen un color bronce lustroso. Las soluciones concentradas tienen características de conductividad metálica, mientras que las soluciones diluídas se comportan como conductores electrolíticos conteniendo iones negativos de alta movilidad. Se sabe que la conductividad molar de tales soluciones disminuye cuando el color cambia de bronce a azul, y posteriormente llega a un valor límite conforme la solución se diluye más. Los datos magnéticos para tales soluciones diluídas indican que existe el siguiente equilibrio:

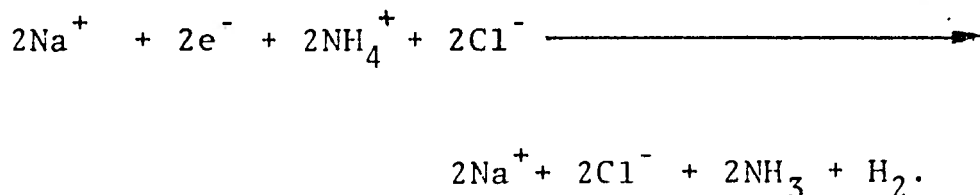


El mecanismo de solvatación no se conoce, pero para este caso, el metal en la solución de amoníaco diluído puede considerarse como un ion positivo y se cree que el

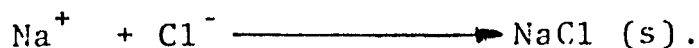
electrón liberado está asociado de alguna manera con el solvente. Así, la reacción puede ser arbitrariamente escrita como sigue:



Luego, la adición de una solución de sodio en amoníaco a una solución amoniaca de hidrazina, amoníaco e iones amonio, los iones amonio se reducen a amoníaco e hidrógeno por los electrones libres y se forma cloruro de sodio:



La solubilidad relativamente baja del cloruro de sodio en amoníaco líquido conduce a la precipitación de la mayoría de los iones cloruro y sodio como cloruro de sodio sólido:



El cloruro de sodio sólido puede separarse para dar una solución de hidrazina en amoníaco líquido de la

cual puede recuperarse fácilmente la hidrazina por destilación.

RECUPERACION DE HIDRATO DE HIDRAZINA DE UNA SOLUCION ACUOSA CON ACETONA (53).

Como se sabe, el hidrato de hidrazina puede separarse de soluciones diluidas obtenidas, por ejemplo, en la síntesis Raschig por adición de acetona y destilación con lo cual se obtiene como destilado una solución acuosa de hidrato de hidrazina conteniendo acetona, estando presente el hidrato en solución como dimetil cetazina. Se sabe que para obtener sales de tal solución pueden emplearse ácidos. Puesto que existen muchos procesos para obtener hidrato de hidrazina a partir de sus sales, se proporciona un método en el cual, sin embargo, se requieren un equivalente de ácido y un equivalente de base por equivalente de hidrazina. Esto podría evitarse si el hidrato de hidrazina se recuperara directamente de la solución acuosa conteniendo acetona.

Se sabe también que la acetona puede removerse de una solución tal por destilación en etapas. Sin embargo, es necesario el consumo de mucha energía para remover

completamente la acetona. Esta puede ser manejada económicamente y sin dificultad sólo si la razón molar de acetona a hidrazina es menor a 1 (por ejemplo 0.4).

Este método se relaciona con un proceso para obtener hidrato de hidrazina a partir de una solución que contenga acetona en una cantidad mayor a 1 mol de acetona por un mol de hidrato de hidrazina. En este proceso la solución se mezcla con un líquido de baja solubilidad en acetidrazona pero buena capacidad de disolución en agua e hidrato de hidrazina, siendo eliminada la acetidrazona por la parte superior, y la hidrazina por la parte inferior de una torre de destilación. Cuando se mezcla una solución tal con una solución acuosa concentrada de un alkali hidróxido; por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, se forman dos capas, de las cuales la superior contiene prácticamente toda la acetona con el mismo número de moles de hidrazina en forma de acetidrazona sustancialmente anhidra, mientras que la hidrazina sin combinar se encuentra en la capa acuosa inferior.

Con objeto de efectuar esta separación de acetona a partir de la hidrazina sin combinar de manera cuantitativa, es necesario evitar que la concentración de hidróxido alcalino en la capa inferior esté por debajo de 30%.

Es ventajoso para el mismo propósito efectuar la separación a temperatura de 90 a 100°C. ya que en este rango la solubilidad de acethidrazona disminuye considerablemente. Por la misma razón, la separación puede efectuarse a presiones altas, por ejemplo, arriba de 10 atmósferas. Después de la separación de las capas se evapora una cantidad de líquido de la capa inferior de manera que el hidrato de hidrazina sea recuperado totalmente. La solución de álcali hidróxido concentrado se retorna preferentemente al proceso para posterior separación de acethidrazona.

ELIMINACION DE ACETONA DE SOLUCIONES ACUOSAS -- CON HIDRAZINA (54).

Como se sabe, es posible separar el hidrato de hidrazina por destilación en presencia de acetona a partir de soluciones acuosas diluidas formadas por ejemplo en la síntesis Raschig. Se obtiene como destilado una solución acuosa de hidrazina con un alto contenido de acetona, encontrándose la hidrazina en la solución aparentemente como un compuesto hidrazina-acetona, probablemente en forma de dimetil-cetazina.

Las sales de hidrazina pueden recuperarse de esta solución por descomposición con ácido. Es ventajoso -

aquí que un equivalente de ácido y un equivalente de base se empleen por cada equivalente de hidrazina.

La esencia del proceso radica en el hecho de que la evaporación tiene lugar en etapas, el paso de la fase líquida a través de una de ellas siendo precedida por un período de deslizamiento en un recipiente con obstáculos. Con objeto de obtener los mejores resultados, deben mantenerse las siguientes condiciones:

- 1) El contenido de agua de la fase líquida debe ser de por lo menos 5 moles de agua por cada mol de hidrazina.
- 2) De una cantidad prescrita de líquido, sólo puede ser removida una cantidad limitada de vapor por unidad de tiempo, puesto que la acetona se encuentra presente en su mayor parte en forma combinada como dimetil cetazina y debe ser liberada en un tiempo de reacción con evaporación progresiva de acuerdo con el equilibrio químico.

La experiencia demuestra que el proceso puede efectuarse en un sistema que consta de una serie de columnas. La descarga de líquido en cada etapa de separación se envía a un recipiente con efectos de turbulencia, del -

cual el líquido se manda al dorso de la siguiente columna de separación.

Es deseable colocar arriba de la alimentación un lecho para aumentar el reflujo. De esta manera, es posible que el contenido de hidrazina en el destilado sea lo más bajo posible. Si se usa como separador de la columna un plato con borboteadores con un gran volumen de carga para la separación, por ejemplo de 10 a 30 litros para 100 kgs. de vapor cargado, los platos individuales pueden servir simultáneamente para los propósitos de los recipientes con efectos de turbulencia.

3.2 Concentración de Soluciones Diluídas de Hidrazina.

En la práctica comercial se obtiene la hidrazina inicialmente en forma de soluciones acuosas diluídas. Por ejemplo, en el proceso comercial Raschig, se obtiene hidrazina en forma de una solución consistente de agua e hidrazina, en la cual la hidrazina se encuentra presente en un 1 - 2% en peso. La hidrazina es un compuesto de amplia utilización, pero en estado diluído su uso es limitado. Consecuentemente, las soluciones diluídas obtenidas se so-

meten a tratamientos para producir soluciones de hidrazina en mayores concentraciones.

La concentración de soluciones de hidrazina puede ser completada efectivamente y en forma relativamente económica por medio de destilación fraccionada. Esto da lugar a soluciones consistentes esencialmente de agua e hidrazina, en las cuales la hidrazina puede encontrarse en cantidades de 66% en forma de hidrato de hidrazina ($N_2H_4 \cdot H_2O$) en la cual la hidrazina constituye el 64% del peso del hidrato.

Refiriéndonos sin embargo al hecho de que la hidrazina y el agua forman un azeótropo conforme la concentración de hidrazina relativa a la concentración del agua aumenta, es imposible producir hidrazina anhidra usando métodos de destilación.

Algunos de los procesos empleados para la concentración de hidrazina involucran la precipitación de sulfato de hidrazina insoluble, seguida por descomposición del sulfato por medio de una solución de amoníaco anhidro en solución con un líquido no acuoso en el cual ambos amoníaco e hidrazina son solubles y en el cual el sulfato de amonio formado en el proceso es insoluble, la separación de -

la solución del sulfato de amonio sólido y la destilación fraccionada de la solución.

Otro principio involucra la adición selectiva a la mezcla azeotrópica agua-hidrazina de un agente capaz de formar con el agua un azeótropo y la posterior destilación fraccionada del líquido conteniendo hidrazina.

Un último principio es el de partición por medio de la adición al azeótropo de un reactivo capaz de disolver y retener agua en mayor cantidad que en el azeótropo agua-hidrazina, seguido por separación y destilación fraccionada del líquido rico en hidrazina.

Existen algunas objeciones a los procedimientos descritos anteriormente y algunas desventajas en cada caso. Así por ejemplo, con el proceso de precipitación y tratamiento con amoníaco del sulfato de hidrazina, las separaciones necesarias líquido-lechada son difíciles y caras y son inevitables las pérdidas de hidrazina, y la disposición del subproducto sulfato de amonio constituye un costo problema. En el proceso que incluye la formación de un azeótropo de bajo punto de ebullición algunos factores son altamente críticos y deben preverse ligeras desviaciones de las condiciones de diseño para la recuperación de ---

hidrazina.

Adicionalmente, toda la hidrazina producida debe ser manejada en fase vapor y, en algunas partes una fracción de hidrazina debe manejarse a temperaturas del orden de 80°C. por encima de la temperatura normal de ebullición de la hidrazina. El manejo de grandes volúmenes de vapor concentrado de hidrazina a alta temperatura es extremadamente peligroso y constituye un riesgo constante de explosión. También en el proceso que emplea el principio de partición deben manejarse grande volúmenes de vapor a altas temperaturas.

ELIMINACION DE AGUA POR DESTILACION AZEOTROPICA CON UN ALCOHOL (55).

Puesto que es deseable usar hidrazina en forma anhidra para muchos propósitos comerciales, se cuenta con otros métodos diferentes a la destilación -métodos que en general llevan más tiempo, son más caros, menos eficientes y algunas veces peligrosos-. Por ejemplo, la hidrazina se precipita en forma de sulfato y se regenera en forma anhidra tratándola con amoníaco líquido. Raschig usó otro método refluendo hidrato de hidrazina con hidróxido de so

dio sólido. La destilación simple de esta mezcla produce hidrazina concentrada. Sin embargo, ninguno de estos métodos es adecuado para operación continua y están sujetos a pérdida de hidrazina.

Se ha propuesto preparar una solución más concentrada de hidrazina por destilación con benceno, tolueno o xileno. Tales procesos no dan lugar a una mayor concentración de hidrazina.

El objetivo de este proceso es proporcionar un método mejorado para separar hidrazina del agua. Otra finalidad es proporcionar un nuevo método de destilación azeotrópica para remover agua de soluciones acuosa de hidrazina. El proceso se lleva a cabo en presencia de compuestos polares (compuesto de alta constante dieléctrica), los cuales forman azeótropos con el agua y no reaccionan con la hidrazina. Estos compuestos generalmente son alcoholes. En vista de que el proceso puede efectuarse continuamente o en batch, se discuten brevemente ambos tipos de proceso.

En el proceso de destilación batch, se adiciona el alcohol a la solución de hidrazina y se destila. Se sabe que la primera fracción que se destila es el azeótropo

dio sólido. La destilación simple de esta mezcla produce hidrazina concentrada. Sin embargo, ninguno de estos métodos es adecuado para operación continua y están sujetos a pérdida de hidrazina.

Se ha propuesto preparar una solución más concentrada de hidrazina por destilación con benceno, tolueno o xileno. Tales procesos no dan lugar a una mayor concentración de hidrazina.

El objetivo de este proceso es proporcionar un método mejorado para separar hidrazina del agua. Otra finalidad es proporcionar un nuevo método de destilación azeotrópica para remover agua de soluciones acuosa de hidrazina. El proceso se lleva a cabo en presencia de compuestos polares (compuesto de alta constante dieléctrica), los cuales forman azeótropos con el agua y no reaccionan con la hidrazina. Estos compuestos generalmente son alcoholes. En vista de que el proceso puede efectuarse continuamente o en batch, se discuten brevemente ambos tipos de proceso.

En el proceso de destilación batch, se adiciona el alcohol a la solución de hidrazina y se destila. Se sabe que la primera fracción que se destila es el azeótropo

agua-alcohol. Si el alcohol empleado no está en exceso de lo necesario para destilar el agua, el residuo será una solución concentrada de hidrazina. Esta solución será o del tipo anhidro o bien para posterior destilación produciendo hidrazina anhidra como primera fracción. Si se usa un exceso de alcohol y si su punto de ebullición es inferior al de hidrazina, el exceso destilará como una segunda fracción, en cuyo caso el residuo será hidrazina anhidra o concentrada para posterior destilación. En un proceso continuo, el cual es diseñado generalmente para recircular la solución concentrada de hidrazina, se adiciona el alcohol a la solución de hidrazina y se alimenta preferentemente a la mitad de la columna de separación. Esta columna se opera de manera que todo el alcohol se obtenga por el domo y toda la hidrazina por el fondo. Si se desea una posterior concentración de hidrazina se puede alimentar a una segunda columna donde se obtiene hidrazina prácticamente anhidra por el domo. El agua conteniendo hidrazina en el fondo se retorna a la primera columna para posterior deshidratación. El alcohol el cual se destila también con el agua como un azeótropo, se puede destilar después.

En cada caso, batch o continuo, se sabe que el agua removida, en la mayoría de los casos se encuentra libre de trazas de hidrazina. Cabe resaltar la ventaja de

este proceso en el sentido de que el agente azeotrópico alcohólico sólo debe ser separado del agua si se desea reusar para una operación posterior.

El método se ilustra con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: 136.2 g. de alcohol n-propílico se adicionan a 81.9 g. de una solución acuosa conteniendo 45.8 g. de hidrazina. La mezcla se destiló obteniéndose los siguientes resultados:

Fracción °C.	Volumen cc.	% de Hidrazina
79.8-80.9	100	--
80.9-103	10	--
103-114	2	91.3
Residuo	--	74.9

La cantidad de hidrazina que quedó en la columna fue de 4.2 g.

Ejemplo 2: se agregaron 80.5 g. de alcohol isopropílico a 21.8 g. de una solución acuosa conteniendo 12.2 g. de hidrazina. La mezcla se destiló obteniendo los resultados que se muestran a continuación:

Fracción °C.	Volumen cc.	% de hidrazina.
79.8-80.9	100	--
80.9-103	10	--
103 - 114	2	91.3
Residuo	--	74.9

Para una discusión teórica del proceso, se ofrece lo siguiente como una posible explicación de lo que ocurre. Se sabe que algunas sustancias polares y no polares, forman azeótropos con el agua. Sin embargo, se ha encontrado que las sustancias polares son parcialmente miscibles tanto en agua como en hidrazina. Tal característica es importante para el proceso, ya que debilita la atracción entre la hidrazina y el agua, facilitando la eliminación del agua por destilación.

Entre los compuestos polares los alcoholes han resultado ser muy convenientes probablemente debido a que sus grupos hidroxilo desplazan el agua formando enlaces con la hidrazina. La falla resultante al emplear hidrocarburos para producir hidrazina anhidra se debe probablemente a que no son miscibles ni con el agua ni con hidrazina y por consiguiente no tiene efecto sobre la mezcla. Algunos de los alcoholes que pueden emplearse son: etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, s-butílico, t-butílico, n-amílico, isoamílico, t-amílico,

n-hexílico, etc. y alcoholes nafténicos tales como ciclo-pentanol y ciclohexanol. También pueden usarse alcoholes conteniendo grupos funcionales tales como el grupo éter, tioéter, amino y grupos insaturados, por ejemplo, 2-metoxietano, 2-etoxietano, 2 hidroxietil metil sulfuro, dimetilaminoetanol, etc.

De acuerdo con la explicación anterior, los alcoholes más efectivos para remover agua de la hidrazina son aquellos de alta polaridad. Estos alcoholes son de bajo peso molecular, particularmente aquellos que tienen menos de 4 átomos de carbono, puesto que no forman azeótropos con la hidrazina, y se separan fácilmente.

DESTILACION CON UN HIDROBENCENO SUSTITUIDO

(56).

La producción de una solución concentrada de hidrazina por este proceso se completa con la destilación de hidrazina, con ácidos orgánicos con una constante de ionización no mayor de 1.3×10^{-10} . La destilación generalmente es azeotrópica y con ella se elimina el hidrobenceno sustituido y el agua. Es de gran importancia el hecho de que la hidrazina se retiene por fuertes enlaces

hidrógeno que se forman con el hidroxibenceno sustituido. El residuo de la destilación es una solución de hidrazina prácticamente anhidra junto con hidroxibenceno del cual -- puede separarse la hidrazina por varias técnicas, de las cuales la más conveniente es la destilación.

También se puede emplear una técnica de precipitación en la cual se precipita hidrazina como una sal --- usando ácido sulfúrico, clorhídrico, etc. y se regenera - después con una base. Esta última técnica combinada con - la etapa preliminar de destilación con el hidroxibenceno - sustituido es ventajoso con respecto a la antigua técnica de precipitación.

Durante la destilación se obtiene generalmente - como primera fracción una mezcla de agua-ácido orgánico. La fracción que sigue contiene hidrazina cuya concentra--- ción aumenta hasta alcanzar un máximo. Si la concentra--- ción de hidrazina no es suficiente, se redestila en una co- lumna y se obtiene hidrazina anhidra en la primera frac--- ción .

Cuando no se hace una extracción del agua que se encuentra con hidrazina, se destila la mezcla completa."

Para una destilación continua pueden emplearse varias técnicas, de las cuales se prefiere la que incluye una separación física preliminar (decantación), y la adición continua de un ácido orgánico y una solución de hidrazina a un aparato de separación adecuado. Entonces la capa del ácido orgánico se remueve continuamente y se alimenta a la mitad de la columna de separación.

Conforme se efectúa la destilación, se obtiene por el domo una mezcla agua-ácido orgánico y en el fondo una mezcla hidrazina-ácido orgánico, la cual se remueve continuamente y se carga a la mitad de otra columna de destilación. Se puede cargar también directamente en forma continua la hidrazina, como se obtiene del proceso Raschig, a la columna de destilación cerca de la base mientras que el ácido orgánico se alimenta cerca del domo. En el fondo se obtiene una mezcla hidrazina-ácido orgánico. Se remueve continuamente y se carga a la mitad de la otra columna de destilación, donde la hidrazina concentrada se obtiene en el domo. El residuo puede recircularse.

En cualquier caso, continuo o batch, el agua removida no contiene hidrazina. Por consiguiente puede eliminarse sin que haya pérdidas.

DESHIDRATACION CON SOSA CAUSTICA Y POSTERIOR EXTRACCION CON UNA AMINA AROMATICA (57).

La característica principal del proceso es la adición de sosa cáustica a las soluciones acuosas de hidrazina de manera que se encuentre presente por lo menos una mol de base por cada mol de agua combinada. La separación de hidrazina del licor concentrado se realiza por destilación posterior. En algunos procesos recientes, se adicionan hidrocarburos inertes durante la destilación con objeto de evitar el peligro de descomposición explosiva.

Este tipo de procesos tienen la desventaja de que la remoción total del agua de las soluciones de hidrazina sólo se llevan a cabo con la formación simultánea de monohidrato de álcali metal hidróxido, por ejemplo, monohidrato de hidróxido de sodio, $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, puesto que de otra manera, no es posible una combinación total del agua en la destilación subsecuente. El resultado es que todas las partes del equipo y todas las tuberías, accesorios, etc. deben estar por lo menos a temperatura de fusión del monohidrato, durante el proceso, por ejemplo, 64°C . con hidróxido de sodio.

Eso va en detrimento de la utilidad del proceso, -

ya que aún con una breve interrupción, hay peligro de que las tuberías se taponen y sean necesarias operaciones de limpieza bastante complicadas. Aún más, la circulación de tales soluciones cáusticas altamente concentradas presentan dificultades considerables a causa de su naturaleza agresiva.

Una consecuencia adicional de la alta concentración necesaria del álkalí metal hidróxido es que el álkalí cáustico usado debe ser deshidratado antes de ser reutilizado, en la mayoría de los casos hasta que el álkalí es prácticamente anhidro para evitar la circulación de una gran cantidad de solución cáustica concentrada.

En el proceso descrito aquí, se ha encontrado que se obtiene hidrazina prácticamente anhidra, de una solución acuosa por la adición de un álkalí, extrayendo la hidrazina de esta mezcla con una amina aromática, tal como la anilina o toluidina o una xilidina, ventajosamente a temperaturas de 60 - 80°C. separando el extracto de la solución acuosa y separando la hidrazina del extracto preferentemente por destilación.

Se ha encontrado que mediante la selección adecuada del agente de extracción y las condiciones de la misma,

puede ser adecuada una cantidad de 0.1 mol. y menos aún de hidróxido de sodio por mol de agua, aunque esto necesita complicados sistemas de extracción en relación con la pequeña razón de distribución. La hidrazina puede ser extraída convenientemente si se encuentra presente el álkalí en una cantidad de 0.2 a 0.5 mol. por cada mol de agua. El uso de concentraciones de álkalí sustancialmente bajas conduce a que el proceso entero, incluyendo la concentración del álkalí metal hidróxido pueda efectuarse con una solución cáustica líquida a temperatura ambiente.

Si el aparato de extracción disponible para el proceso no tiene el número suficiente de etapas de separación con objeto de dejar un contenido mínimo de hidrazina en la fase acuosa de manera que una pequeña porción de hidrazina permanece en el álkalí metal hidróxido, esta porción puede recuperarse adicionando una cantidad equivalente de acetona. Por este medio, toda la hidrazina remanente es separada en forma de acetona hidrazina la cual es insoluble en álkalí y puede ser procesada para obtener sulfato de hidrazina.

La extracción puede efectuarse a temperaturas a las que las fases participantes son líquidas, aunque se obtiene mejores resultados a 60-80°C. Si la fase orgánica - después de la extracción, todavía contiene trazas de agua,

pueden eliminarse fácilmente agregando un poco del álkalí cáustico en polvo y la posterior separación por filtración.

La separación subsecuente de la hidrazina del agente de extracción se realiza por destilación fraccionada, en la cual la hidrazina se recupera como producto anhidro por el domo, mientras que el agente de extracción puede retornar se al proceso.

El proceso se ilustra mejor con el siguiente ejemplo:

Se mezclan 500 ml./h. de solución N_2H_4 al 64% en agua (correspondientes al 100% de hidrato de hidrazina) se mezclan con 1,300 ml./h. de NaOH al 50% y se extrae en un aparato a contracorriente de 4 etapas con 4,000 g./h. de anilina a una temperatura entre 70 y 80°C. La solución de descarga todavía contiene 0.91% de hidrazina, y el extracto de anilina, 7% de hidrazina. El extracto se mezcla vigorosamente con 50 g. de sosa cáustica y se filtra.

El extracto se introduce para destilación en la mitad inferior de una columna de separación, la cual está equipada con un condensador con tubería de retorno. Por calentamiento, en el domo de la columna se mantiene una razón

de flujo de 2.5 partes de flujo de retorno a 1 parte de --- destilado, y con una temperatura de 113.5 C. en el domo de la columna, es posible obtener 300 g. de destilado con un contenido de 97.1% de N_2H_4 . La anilina del fondo todavía contiene 0.09% de hidrazina.

Se agregan 24.5 g. de acetona a la solución de hidróxido de sodio extraído, y se separan alrededor de 30 g. de acethidrazona como un aceite. Finalmente, esta solución cáustica, la cual no contiene constituyentes destilables apreciables, se concentra en un evaporador al 40-50% y se usa nuevamente en la alcalinización de la hidrazina.

3.3 Estabilización de Hidrazina.

3.3a) Con sal sódica del ácido mepasin-sulfoamido acético (58).

Es bien sabido que la hidrazina anhidra, el hidrato de hidrazina y las mezclas de las anteriores con agua o alcoholes se descomponen en contacto de metales como el hierro. Por otro lado, estas sustancias son muy valiosas como combustibles para propulsión, particularmente para cohetes. Aquí, el objetivo es proporcionar medios para la estabiliza

ción de tales propulsores en presencia de fierro.

Igualmente sabido es que la hidrazina y los combustibles que la contienen son muy corrosivos de los metales, incluyendo el fierro encontrado comúnmente en sistemas combustibles. Un segundo objetivo entonces es prevenir la corrosión de fierro en presencia de hidrazina y sus mezclas con agua o alcoholes.

Se ha encontrado que ciertos compuesto conocidos previenen la descomposición de hidrazina (en forma anhidra o combinada) en contacto con fierro, e inhiben la corrosión de las superficies expuestas, aún cuando se trabaja con gases. Tales compuestos tiene la siguiente composición:



Donde R_1 es un radical hidrocarburo saturado, con una longitud de cadena de 12 a 18 átomos de carbono; R_2 representa un radical alifático de la fórmula $C_2 H_{2n}$, o un radical arilo, y R_3 representa iones sodio, potasio y amonio, o radicales amino sustituidos como anilina o metilamina.

Estos compuesto no disminuyen apreciablemente las propiedades propelentes de la hidrazina.

El inhibidor se adiciona en cantidades de alrededor del 1%.

b) Con Sulfuros Orgánicos (59).

Se ha observado que el oxígeno atmosférico causa la descomposición de hidrazina y que esa descomposición se debe a una autooxidación. Se sabe también que el cobre acel^lera la autooxidación de hidrazina, por lo que recipientes y equipo de este metal, y sus aleaciones no deben emplearse en la elaboración, transporte, etc. de la hidrazina.

El objetivo de esta sección es proporcionar un método para prevenir la aceleración de la descomposición de hidrazina por cobre. Por otro lado, se proporciona un método para retardar la disolución de cobre en hidrazina y sus soluciones acuosas.

Estos objetivos se completan por disolución de un sulfuro orgánico tal como sulfuro de 2,2-dibenzotiazil en hidrazina o sus soluciones acuosas. La disolución de cobre en hidrazina se retardaría por este procedimiento.

La efectividad del sulfuro de 2,2-dibenzotiazil es tal que la autooxidación de hidrazina se inhibe aún en presencia de un agente acelerador tal como el ion cloruro u otro ion haluro.

En tanto que se prefiere prevenir la disolución de cobre o algún otro compuesto de cobre en hidrazina, el proceso también incluye un método para desacelerar la velocidad de autooxidación de hidrazina si el cobre se encuentra ya presente como soluto.

Una concentración molar de 0.001 de sulfuro de 2,2-dibenzotiazil es suficiente para prevenir la disolución de cobre en hidrazina y prevenir la autooxidación de esta. Existe además un beneficio adicional al usar concentraciones mayores de 0.01, ya que para ciertos propósitos tales concentraciones no son objetables.

No existe una explicación definida para el fenómeno de inhibición de disolución de cobre mediante un agente como el mencionado; pero una teoría sugiere que el inhibidor forma algunos compuestos con los iones cobre presentes en la superficie del metal tales compuestos forman una película protectora en la superficie del metal y evitan el contacto de hidrazina con otros iones de cobre.

- c) Con Alkali Metal Carbonatos o Bicarbonatos (60).

Este es otro procedimiento para evitar la descomposición de cobre en una solución de hidrazina por disolución de un álkali metal carbonato o bicarbonato. Se sabe que un compuesto tal como el carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio, retardan la disolución de cobre en hidrazina o sus soluciones acuosas y previenen la autooxidación de hidrazina.

Las concentraciones apropiadas de los compuestos usados como inhibidores son del orden de 0.001 mol; aunque la cantidad para una solución determinada dependerá de la cantidad de contaminantes. Los álkali metal carbonato funcionan en un amplio rango de temperatura y pueden ser usados solos o combinados.

- d) Con Oxido de Aluminio, Oxido de Zinc u Oxido de Cadmio (61).

Aquí, se trata de estabilizar hidrazina concen---trada, siendo un método para hidrazina anhidra de concentracion 95%.

La hidrazina comúnmente es disponible en forma de sales y como hidrato de hidrazina, con una composición de ebullición constante de aproximadamente 2 partes en peso de hidrazina por una parte en peso de agua. Recientemente, sin embargo, se encuentra como artículo comercial hidrazina anhidra de un 95% en peso. El hidrato de hidrazina es comparativamente estable en almacenamiento y uso comparado con la hidrazina al 95%. Esta última puede descomponerse en el almacenamiento, particularmente en presencia de ciertos metales.

Haller descubrió que la estabilidad de la hidrazina concentrada, particularmente la que se prepara por el proceso Raschig, se asocia con una propiedad conocida como su potencial de acidez, que puede neutralizarse, tratando la hidrazina como solvente cuando se adicionan sustancias básicas. Encontró también que la corrosividad hacia los metales se asocia con esta misma propiedad y que el potencial de acidez causante de la inestabilidad y la corrosividad puede neutralizarse satisfactoriamente por adición de una pequeña cantidad de un óxido metálico el cual no es reactivo frente a la hidrazina y funciona como base débil.

Los óxidos metálicos adecuados para este propósito son el óxido de aluminio, el óxido de zinc y el óxido de

cadmio. Las proporciones adecuadas en que deben adicionarse van del 0.2 al 5% en peso, siendo un valor común el de 1% y da buenos resultados. Pueden emplearse como productos químicamente puros o en grado comercial.

El óxido puede agregarse a la hidrazina durante la elaboración para prevenir su descomposición en alguna etapa donde la concentración es muy alta. También puede adicionarse al producto terminado como hidrazina al 95% cuando se carga en carros tanque o para su almacenamiento. El exceso insoluble de óxido puede removerse fácilmente por decantación o filtración.

Aparte, cuando se usa equipo de acero durante la destilación para la deshidratación de hidrato de hidrazina y conversión en hidrazina anhidra, se ha observado descomposición en alto grado. La introducción de óxido de cadmio u otro óxido metálico en la columna, evita la descomposición y estabiliza la hidrazina. Una forma ventajosa de introducir el óxido de cadmio comprende la preparación de una lechada de óxido de cadmio en agua o hidrato de hidrazina y el bombeo de la lechada por el domo de la torre antes que empiece la operación continua.

C A P I T U L O 4 .

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones.

1. El compuesto N_2H_4 constituye la base de una serie de derivados orgánicos e inorgánicos con propiedades y aplicaciones diferentes.

2. La hidrazina ofrece un amplio campo de aplicación que va desde la agricultura (como herbicida) hasta las investigaciones espaciales (como combustible de cohetes).

3. La obtención es factible partiendo de diferentes reactivos, tales como hipoclorito de sodio, urea, cloro, amoníaco, hidrógeno, etc.

4. La producción de hidrazina a nivel industrial --- plantea la existencia de diferentes métodos de obtención -- que van desde la producción de soluciones muy diluídas, hasta la elaboración del producto anhidro (con los riesgos que esto implica).

5. La selección de un proceso para obtener hidrazina incluye varios aspectos:

a) La disponibilidad de materias primas.

- b) La conveniencia de que el proceso sea continuo o por cargas.
- c) El volumen de producción que quiere obtenerse.
- d) La economía del proceso.
- e) La seguridad del personal de planta.

6. Con base en lo anterior, los métodos más convenientes para la producción de hidrazina son:

- a) El proceso Raschig.

(Optimización de la cantidad de NaOH en la mezcla de reacción para obtener altos rendimientos de hidrazina).

- b) El proceso Bayer.

(Síntesis de hidrazina llevada a cabo en presencia de acetona).

- c) Procesos basados en Urea.

(Reacción de urea con un metal como níquel).

Los tres tienen la ventaja de poder ser adaptados de manera tal, que es posible hacer pruebas a nivel laboratorio para cualquiera de ellos; haciendo las observaciones convenientes y analizando los resultados (rendimientos, --- etc.) en cada caso.

7. Con los ensayos de los procesos citados, es posible optimizar cada uno de ellos para decidir finalmente -- cual de todos conduce a los mejores resultados para proce-der a la elaboración en una planta piloto y finalmente a - la producción industrial.

8. La estabilización del producto es un aspecto muy importante, puesto que de no hacerla, se corre el riesgo - de la autooxidación. Con la adición de inhibidores se prolonga su conservación en condiciones adecuadas, y conse---cuentemente se evitan pérdidas.

B I B L I O · G R A F I A

Bibliografia

1. Raney, Maurice William.
Corrosion Inhibitor.
Noyes Data Corporation. N.J. USA. 1979 3rd. Ed.
2. Ibert Mellan.
Plasticizer Evaluation and Performance.
Noyes Data Corporation. N.J. USA. 1977 1st. Ed.
3. Lange, Adolph Norbert (Compiler and Editor).
Handbook of Chemistry.
Mc. Graw Hill Book Company. 11th. Ed. USA.
4. C. Weast, Robert. (Editor).
Handbook of Chemistry and Physics.
CRC Press. Cleveland, Ohio. USA. 38th. Ed.
5. Audrieth, L. F. & Ogg, B. A.
The Chemistry of Hydrazine.
John Wiley & Sons Inc. N. Y. USA. 1980 1st. Ed.
6. Bamford, C. H.
Faraday Society

August 25, 1969. Pages 27 - 31.

7. Gilbert, E. C.
Journal of American Chemical Society.
January 5, 1971. Pages 13-15.
8. Smith, Peter.
The Chemistry of open-chain nitrogen compound.
W.A. Benjamin. N.Y. USA. 1976 1st. Ed.
9. Audrieth, L. F., y Mohr, P. H.
Chemical Engineering News.
March 23, 1967. Pages 23-26.
10. Sitting, Marshall.
Pesticide Production Processes
Noyes Data Corporation. N. J. USA. 1978 2nd. Ed.
11. Pratt. C., J. y Noyes, R.
Nitrogen Fertilizer Chemical Processes.
Noyes Data Corporation, N. J. USA. 1969 1st. Ed.
12. Powell, Robert.
Controlled Release Fertilizers
Noyes Data Corporation, N. J. USA. 1972 2nd. Ed.

13. Sutton, G. P.
American Rocket Society.
December 19, 1977. Pages 2 - 9.
14. Ostroff, A. G.
Introduction to oilfield water technology.
NACE. Houston, Tex. USA. 1980 1st. Ed.
15. Mellan, Ibert.
Corrosion resistant materials handbook.
Noyes Data Corporation, N. J. USA. 1978 3rd. Ed.
16. Kemmer, Frank. Editor in Chief.
The Nalco water handbook. Nalco Chemical Company.
Mc. Graw Hill Book Company, USA. 1978 5th. Ed.
17. Proceedings
41st. International water conference.
Engineer's Society of Western Penn.
Pittsburg, Penn. USA. 1980 1st. Ed.
18. C.E. Hamilton, editor.
Manual on water.
American Society for testing and materials. USA.
1977 8th. Ed.

19. W. Mc. Coy., James.
The chemical treatment of boiler water.
Chemical Publishing Co. N. Y. USA. 1971 1st. Ed.
20. H. S. Booth (editor in chief).
Inorganic Synthesis. Volume I.
Mc. Graw Hill Book Company. N.Y. USA. 1970.
21. Conant, James B. (Editor in chief).
Organic Synthesis. Volume II.
John Willey & Sons Inc. N.Y. USA. 1970.
22. Sidgwick, N. V.
The organic chemistry of nitrogen.
Oxford University. Press. London. 1976 1st. Ed.
23. Byrkit, G. D. y Michalek, G. A.
Industrial Engineering and Chemistry.
April 23, 1978. Pages 33 - 37.
24. Gever, G. y Hayes, K.
Journal of Organic Chemistry.
June 27, 1980. Pages 17 - 24

25. Huang, M.
Journal of American Chemical Society.
November 9, 1979. Pages 13 - 16.
26. Karrer, P.
Organic Chemistry
Elsevier Publishing. N. Y. USA. 1969 2nd. Ed.
27. Lochte, H. L. y Bailey, J. R.
Journal of American Chemical Society.
January 27, 1976. Pages 32 - 36.
28. Shriner, R. L. y Fuson, R. C.
The Systematic Identification of Organic Compounds.
John Wiley & Sons Inc. N. Y. USA. 1974 5th. Ed.
29. Smith, P. A. S.
Organic Reactions.
Vol. III. John Wiley & Sons Inc. N. Y. USA.
1971 1st. Ed.
30. Sisler, H. H. y Drago, R.S.
United States Patent Office. 2,863,728
The Ohio University Research Foundation
December 9, 1958.

31. Abendroth, H. J. y Henrich, G.
United states Patent Office. 2,993,758
Farbenfabriken Bayer A. G. July 25, 1961.
32. Mundil, R.
United States Patent Office 3,077,383
Farbenfabriken Bayer A. G. February 12, 1963.
33. Kohnner, H., Mundil, R., y Steinbretch, J.
United States Patent Office. 3,189,411
Farbenfabriken Bayer A. G. June 15, 1965.
34. Needham, B. J. y Smith, M. A.
United States Patent Office. 3,332,739
Whiffen & Sons Ltd. July 25, 1967.
35. Needham B. J. y Smith, M. A.
United States Patent Office. 3,382,041
Whiffen & Sons. Ltd. May 7, 1968.
36. Hanford, W. E.
United States Patent Office. 2,717,200
The M. W. Kellog Co. September 6, 1955.

37. Passino, H.J.
United States Patent Office. 2,717,201
The M. W. Kellogg Co. September 6, 1955.
38. Klingelhoefer, W. C. Gerry, H. T.
United States Patent Office. 3,329,028
Allied Chemical Corp. May 16, 1967.
39. Gustavson, M.R. y Miller, R.I.
United States Patent Office. 3,250,683.
Aerojet-General Nucleonics. May 10, 1966.
40. Sisler, H. H. y Mattair, H.
United States Patent Office. 2,710.248
The Ohio State University Research Foundation.
June 7, 1955.
41. Haller, K. F. y Dexter, T. H.
United States Patent Office. 2,805,129
Olin Mathieson Chemical Corp. September 3, 1957.
42. A. J. Jr. y Bull, W. C.
United States Patent Office. 2,803,524
Spencer Chemical Co. Deutschmann. August 20, 1954.

43. Mantell, R. M. y Plescia, O. J.
United States Patent Office. 2,776,190
The N. W. Kellogg Co. January 1, 1957.
44. Mantell, R. M., Plescia, O. J. y Pratt, R. S.
United States Patent Office. 2,753,300
The M. W. Kellogg Co. July 3, 1956.
45. Passino, H. J.
United States Patent Office, 2,768,878.
The M. W. Kellogg Co. October 30, 1956.
46. Robell, J.
United States Patent Office. 2,779,660
Guggenheim Brothers. January 29, 1957.
47. Robell, J.
United States Patent Office. 2,779,661
Guggenheim Brothers. January 29, 1957.
48. Kennedy, R. M.
United States Patent Office. 2,767,057
Sun Oil Company. October 16, 1956.
49. Hertzberg, A., Glick, H. y Squire. W.

United States Patent Office. 2,832,666
Cornell Aeronautical Laboratory. April 29, 1958.

50. Lacey, R. E.

United States Patent Office. 3,281,211
Southern Research Institute. October 25, 1966.

51. Pursley, J. A.

United States Patent Office. 3,034,861. May 5, 1962.

52. Neth, F. T.

United States Patent Office. 2,735,752
The Ohio State University Research Foundation.
February 21, 1956.

53. Henrich G.

United States Patent Office. 2,955,921.
Farbenfabriken Bayer. October 11, 1960.

54. Rahlfs, R. y Henrich, G.

United States Patent Office, 3,028,219.
Farbenfabriken Bayer. April 3, 1962.

55. Lewis, R. N.

United States Patent Office. 2,963,407
Olin Mathieson Corp. March 12, 1957.

56. Lewis, T. N.
United States Patent Office. 2,785,113.
Olin Mathieson Chemical Corp. March 12, 1957.
57. Henrich, G.
United States Patent Office. 3,063,806
Farbenfabriken Bayer. November 13, 1962.
58. Michel, J. M. y Hager, K. F.
United States Patent Office. 2,680,066
U. S. Government. June 1st. 1954.
59. Arnold, O. N. y Jamison, R. N.
United States Patent Office. 2,715,564
Olin Mathieson Chemical Corp. August 16, 1955.
60. Arnold, O. N. y Jamison, R. M.
United States Patent Office. 2,771,343.
Olin Mathieson Chemical Corp. November 20, 1956.
61. Haller, J. F.
United States Patent Office. 2,837,410.
Olin Mathieson Chemical Corp. June 3, 1958.
62. Gingsburg, David.

Concerning amines (their properties, preparation -- and reactions).

Oxford, University. Pergamon. 1977.

63. Fair, Harry David.

Physics and Chemistry of The Inorganic Azides.

Plenum Press. N.Y. USA. 1979.

64. Solomons Graham T. W.

Organic Chemistry

John Willey & Sons Inc. USA. 1978.

Y

65. Smith & Cristol.

Organic Chemistry.

Reinhold Publishing Corporation, M. G. USA. 1979.

66. Morrison, Robert y Boyd, Robert

Química Orgánica

Ed. Fondo Educativo Interamericano. USA. 1976.

67. Rittenhouse, David.

Nuclear Energy

Adison Wesley. Reading. Mass. USA. 1978.

68. Olin Mathieson Chemical Corp.

Chemical Engineering.

November 2, 1981. Page 45.

69. Dermot O'Sullivan, London.

Chemical Engineering

November 2, 1981. Page 32.

70. Dillar, D. Clyde y Golderberg, E. David.

Química, reacciones, estructuras, propiedades.

Ed. Fondo Educativo Interamericano. USA. 1980.

71. Clifford.

Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis.

Ed. Prentice Hall. USA. 1981.

72. E. Gould.

Inorganic Reactions and Structures.

Holt, Rinehart, Winston. USA. 1973.

73. C. A. Van der Werf.

Acids, Bases and the Chemistry of the Covalent Bond.

Ed. Reinhold. N. Y. USA. 1969.

74. S. Glasstone y D. Lewis.

Elements of Physical Chemistry.

Van Nostrand Publishing. N. J. USA. 1968.

75. J. D. Bernal
The Structure of Liquids.
Scientific American. August 1960.
76. R. C. Roed y T. K. Sherwood.
The Properties of Gases and Liquids.
Mc. Graw Hill. N. Y. USA. 1975.
77. E. L. King
How Chemical Reactions Occur.
W. A. Benajin. N. Y. USA. 1972.
78. L. Pauling.
The Nature of the Chemical Bond.
Cornell University Press. N. Y. USA. 1967.
79. R. T. Overman.
Basic Concepts of Nuclear Chemistry.
Reinhold Publishing. N. Y. USA 1976.
80. W. Addison.
Structural Principles in Inorganic Compounds.
John Wiley & Sons Inc. N. Y. USA. 1978.

81. American Water Works Association.

Water Quality and Treatment.

Mc. Graw Hill Book Company. N. Y. USA. 1976.