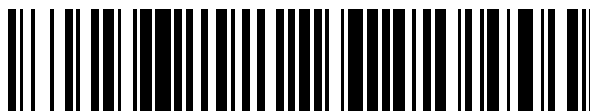


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 575**

51 Int. Cl.:

C07C 241/02 (2006.01)

C07C 243/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2008** **E 08164473 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2042483**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de monometilhidrazina**

30 Prioridad:

28.09.2007 DE 102007046467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2013

73 Titular/es:

SALTIGO GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

BÖGER, UWE;
NOTHEIS, ULRICH y
SIEKMANN, MATHIAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 432 575 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de monometilhidrazina

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de monometilhidrazina.

Monometilhidrazina, a continuación denominada MMH, es un material de partida valioso para la preparación de productos fitosanitarios y productos farmacéuticos. Se usa sin embargo también en la técnica aeroespacial y cohetes como combustible.

- 10 A escala técnica se prepara MMH predominantemente mediante un procedimiento de Raschig modificado. A este respecto, en una primera etapa a partir de amoníaco e hipoclorito de sodio se prepara cloramina que se hace reaccionar entonces en una segunda etapa con metilamina para dar la MMH.

- 15 Como alternativa puede hacerse reaccionar metilurea con hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio para dar MMH. Los dos procedimientos conducen a una concentración de producto muy baja, de modo que se requieren etapas de separación que consumen mucha energía con instalaciones costosas para la concentración y purificación.

- 20 Además se conoce un procedimiento para la nitrosación de metilamina e hidrogenación de la nitrosamina producida para dar la metilhidrazina. Sin embargo, debido a la carcinogenicidad de los productos intermedios no se usa el procedimiento industrialmente.

- Además puede prepararse MMH mediante alquilación de hidrazina o compuestos de hidrazina. En este campo se han descrito distintos procedimientos.

- 25 Como agentes de alquilación técnicamente disponibles se describen por ejemplo sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, metanol/cloruro de metilo, metanol en presencia de una fuente de HCl y haluros de trimetilanilinio.

- 30 Generalmente existe en la alquilación de hidrazina la dificultad de que la reacción no se detiene en la etapa de la monoalquilación, sino que dependiendo de las condiciones de reacción y el grado de la alquilación se obtienen mezclas de hidrazina que no ha reaccionado, MMH, e hidrazinas alquiladas múltiples veces tales como dimetilhidrazina simétrica (SDMH), dimetilhidrazina asimétrica (UDMH) y trimetilhidrazina (TMH) y compuestos de hidrazinio que dado el caso pueden separarse difícilmente.

- 35 Si no se alquila la hidrazina libre sino una sal de hidrazinio como compuesto de hidrazina, si bien se requieren temperaturas más altas, sin embargo la selectividad con respecto al producto monoalquilado es con igual conversión más alta que en la alquilación de la hidrazina libre.

- 40 Normalmente se ajusta, por tanto, únicamente una conversión parcial con respecto a hidrazina o compuesto de hidrazina para obtener una alta selectividad con respecto al producto alquilado una vez. Para la rentabilidad es especialmente importante entonces separar de manera eficaz la hidrazina que no ha reaccionado y reconducirla.

- 45 Tras la alquilación, el grupo saliente del agente de alquilación (dado el caso con la liberación de otra molécula no cargada) forma con las hidrazinas en la mezcla de reacción una sal. De esta sal deben liberarse y separarse las alquilhidrazinas formadas y/o la hidrazina de partida en el procesamiento.

- 50 MMH e hidrazina forman con agua azeótropos de alto punto de ebullición binarios. El azeótropo MMH/agua contiene aproximadamente 3 mol de agua en un mol de MMH y ebulle a 102-106 °C. La hidrazina forma un azeótropo equimolar con agua que ebulle a 120-121 °C. Si se quiere separar por tanto las hidrazinas tras su liberación con hidróxido alcalino de la sal formada nuevamente, pasa dependiendo de la composición en primer lugar agua, entonces el azeótropo MMH/agua, entonces el azeótropo hidrazina/agua y queda la sal como sólido. En la técnica esto requiere aparatos especiales costosos. Además, en mezclas que contienen sólido existe el riesgo de incrustaciones y sobrecalentamiento local, lo que debe evitarse por motivos de la estabilidad térmica de hidrazina.

- 55 El documento US-A 2 954 283 describe la preparación de una mezcla predominantemente de MMH y UDMH mediante reacción de sulfato de dimetilo con hidrazina o sulfato de hidrazinio. El sulfato de dimetilo como agente de alquilación tiene el inconveniente de que los dos grupos metilo no pueden usarse completamente. El ácido metilsulfúrico que se produce con el uso incompleto puede degradarse biológicamente muy mal y por tanto debe hidrolizarse en una etapa adicional.

- 60 El documento DE-A 31 48 971 describe un procedimiento para la preparación de monometilhidrazina, en el que se hace reaccionar clorhidrato de hidrazina con metanol en presencia de diclorhidrato de hidrazina o cloruro de metilo para dar clorhidrato de monometilhidrazina. A este respecto se describen conversiones de monoclorhidrato de hidrazina de cómo máximo el 30 %. La mezcla de producto se libera a continuación por destilación de metanol y
65 cloruro de metilo que puede reconducirse.

El agua contenida dado el caso se separa igualmente por destilación. Después se añade al residuo metanol, precipitando monoclorhidrato de hidrazina cristalina como sólido y separándose. Este clorhidrato de hidrazina puede reconducirse a la reacción. La mezcla que queda tras la separación de clorhidrato de hidrazina se mezcla con disolución alcalina acuosa. Debido a ello se libera la metilhidrazina y puede aislarse y purificarse por destilación.

Este procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de que se obtienen sólo buenas selectividades con respecto a MMH con conversiones relativamente pequeñas, tal como muestran algunos ensayos.

Además, el procedimiento requiere la separación destilativa de metanol y agua de la mezcla de reacción y a continuación la adición de metanol fresco.

El clorhidrato de hidrazina es parcialmente soluble en metanol, de modo que tras la neutralización del licor madre con disolución de hidróxido de sodio tanto la monometilhidrazina como la hidrazina llegan a la etapa de rectificación. La hidrazina debe separarse y reconducirse en este caso igualmente. La etapa de rectificación descrita tiene además el inconveniente masivo de que tras la destilación de las hidrazinas liberadas queda un residuo sólido de NaCl en la cola. Esta destilación puede realizarse por tanto únicamente en aparatos especiales y es crítica en vista de la tendencia a la descomposición de las hidrazinas también por motivos de seguridad.

Sin la reconducción del clorhidrato de hidrazina, el procedimiento no es rentable debido al bajo rendimiento con respecto a la hidrazina usada. Por consiguiente deben reconducirse de nuevo grandes cantidades de clorhidrato de hidrazina que no ha reaccionado en un procesamiento complicado con la manipulación de sólidos.

El documento JP-A-58157751 describe un procedimiento alternativo para la obtención de monometilhidrazina a partir de mezclas de producto que contienen clorhidrato de monometilhidrazina, que se prepararon mediante reacción de clorhidrato de hidrazina con metanol en presencia de diclorhidrato de hidrazina o cloruro de metilo.

A este respecto se concentra la mezcla de reacción mediante separación destilativa de metanol y agua y se mezcla con un exceso de 1,2 a 2 veces de hidrato de hidrazina (HyHy) con respecto al clorhidrato existente. Esta mezcla que contiene 2,2 - 3,0 mol de hidrazinas con respecto al clorhidrato existente se destila entonces para liberar la metilhidrazina que tiene un punto de ebullición más bajo que la hidrazina. También una parte de la hidrazina usada puede recuperarse. La temperatura máxima de la mezcla de reacción durante la destilación debe encontrarse por debajo de 120 °C, lo que requiere con un punto de ebullición de hidrato de hidrazina de 120 °C una destilación a vacío.

A este respecto deben excluirse sin embargo fugas en el aparato que puedan conducir a la entrada de aire y reacción de las hidrazinas con oxígeno del aire, lo que hace necesario medidas de seguridad costosas para una instalación técnica.

El modo de proceder descrito es por tanto desventajoso como procedimiento técnico.

El documento JP-A-60237059 describe un procedimiento para la preparación de monoalquilhidrazinas, en el que se hacen reaccionar hidrazina, metanol y un hidrácido en presencia de un oxiácido que contiene fósforo para dar monometilhidrazina. La mezcla de reacción se concentra a vacío y se neutraliza con disolución de hidróxido de sodio al 50 %. A este respecto precipita un sólido inorgánico. Este sólido se separa mediante filtración, se lava otra vez y las fases líquidas combinadas se destilan de manera fraccionada. Tras la destilación queda una sal inorgánica que contiene partes grandes de la hidrazina que no ha reaccionado. Una reconducción de la hidrazina no se describe.

Debido al bajo rendimiento con respecto a la hidrazina usada no es rentable el procedimiento.

El documento DE-A 30 26 771 describe un procedimiento para la preparación de MMH y dimetilhidrazina asimétrica (UDMH), caracterizado por que se hace reaccionar haluro de trimetilanilinio con hidrazina o MMH. A este respecto se usa un exceso de 5 a 12:1 de hidrazinas con respecto al haluro de trimetilanilinio. La dimetilanolina producida se separa como fase orgánica mediante separación de fases y se obtiene MMH y UDMH mediante destilación de la fase acuosa.

Este procedimiento tiene el inconveniente de que debe reconducirse dimetilanolina y en una etapa adicional debe hacerse reaccionar con cloruro de metilo para dar el agente de alquilación.

La presente invención se basa ahora en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de monometilhidrazina, que pueda realizarse en aparatos de múltiples fines convencionales sin desarrollo costoso a partir de productos químicos muy disponibles.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de monometilhidrazina mediante metilación de hidrazina o clorhidrato o diclorhidrato de hidrazinio con cloruro de metilo y/o una mezcla de metanol/HCl, caracterizado por que se hace reaccionar la mezcla de reacción producida en la metilación con una base orgánica adecuada con un valor de pKa mayor de 7,0 y un punto de ebullición por encima de 120 °C, siendo la base orgánica

trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina o una mezcla de las mismas y separándose por destilación monometilhidrazina en una fracción de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción y sometiendo la fracción de bajo punto de ebullición dado el caso a una destilación adicional.

5 La mezcla de reacción puede obtenerse de acuerdo con la invención de modos distintos.

Por un lado puede prepararse la mezcla de reacción mediante reacción de clorhidrato de hidrazina con metanol en presencia de un exceso de HCl (con respecto a hidrazina), tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 3148971. El exceso de HCl puede generarse mediante adición de diclorhidrato de hidrazina, HCl o cloruro de metilo.

10 Sin el exceso no termina la reacción. Preferentemente se ajustan del 5 - 20 % de exceso de HCl.

En un modo de proceder puede disponerse hidrato de hidrazina en un reactor y puede dosificarse HCl gaseoso. HCl puede añadirse también como ácido clorhídrico acuoso. Se prefiere la adición de HCl como gas. La cantidad de agua con respecto a hidrazina se encuentra a de 1:1 (HyHy con HCl gaseoso) a aproximadamente 10:1 (disolución de hidrazina más diluida con HCl acuoso). Se prefieren proporciones de agua de 1:1 a 5,5:1, de manera especialmente preferente de 1:1 a 3:1.

15

La reacción tiene lugar de acuerdo con la invención a temperaturas de 90 °C a 150 °C, preferentemente de 100 °C a 130 °C. La presión en la reacción depende de la temperatura de reacción, de las cantidades de metanol y agua y de la cantidad de HCl en exceso.

20

Se prefiere normalmente una presión de 2 bar (200 kPa) a 15 bar (1500 kPa), especialmente de 2 bar (200 kPa) a 5 bar (500 kPa).

25 En otra forma de realización se dispone clorhidrato de hidrazina con un exceso de HCl y se lleva a temperatura. Entonces se dosifica metanol hasta que se consigue la presión deseada y la velocidad de dosificación de metanol se ajusta de modo que la presión en el sistema permanezca constante. Tras finalizar la dosificación se reduce la presión y se espera hasta que ésta ya no se modifique.

30 La cantidad molar de metanol puede encontrarse entre el 50 % y el 600 % con respecto a hidrazina y puede hacerse reaccionar completamente o sólo parcialmente. Cuanto más alta sea la cantidad que ha reaccionado de metanol, más baja es la selectividad con respecto a MMH. El rendimiento aumenta a continuación, sin embargo, hasta obtener una proporción de aproximadamente 1:1. Preferentemente se selecciona la cantidad de metanol y la duración de la reacción de modo que al final de la reacción haya reaccionado todo el metanol añadido. En este caso se prefieren cantidades de metanol de 0,5:1 a 1:1 con respecto a hidrazina.

35

Por otro lado puede obtenerse la mezcla de reacción mediante reacción de hidrazina con cloruro de metilo. La hidrazina puede usarse como hidrato de hidrazina o como disolución acuosa más diluida. Se prefiere el uso de hidrato de hidrazina al 100 %.

40

El cloruro de metilo puede usarse como gas o de manera comprimida como líquido bajo presión correspondiente. La reacción puede realizarse de manera discontinua con la dosificación de cloruro de metilo o de manera continua.

Las temperaturas de reacción se encuentran entre 40 °C y 100 °C, preferentemente entre 60 °C y 90 °C. La presión depende de la cantidad de cloruro de metilo y de la temperatura de reacción. Mediante la especificación de la temperatura y la cantidad de cloruro de metilo o la velocidad de dosificación del cloruro de metilo puede adaptarse la presión a los requerimientos del aparato seleccionado. Normalmente, ésta se encuentra en el intervalo entre 1 bar (100 kPa) y 10 bar (1000 kPa), preferentemente entre 1 bar (100 kPa) y 6 bar (600 kPa).

45

Dado que la selectividad con respecto a MMH en esta forma de realización depende fuertemente de la conversión, es ventajoso limitar la conversión con respecto a hidrazina hasta el 50 %, preferentemente el 30 %.

50

Las mezclas de reacción así preparadas se procesan tal como sigue:

55 si la mezcla de reacción contuviera aún compuestos volátiles tales como metanol o cloruro de metilo, estos se separan antes de la liberación de las hidrazinas por destilación.

La mezcla de reacción descrita anteriormente se hace reaccionar con una base orgánica en la proporción de 1:1,05 a 1:3, preferentemente de 1:1,05 a 1:2, de manera especialmente preferente de 1:1,05 a 1:1,3. Los componentes volátiles que en la destilación de acuerdo con la invención se recogen al menos parcialmente por la cabeza son hidrazina, MMH, UDMH, SDMH, TMH y agua.

60

Las bases orgánicas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan las siguientes características:

65

su valor de pKa mayor de 7,0 se encuentra por encima del de hidrazina, preferentemente por encima de pKa =

8,0, de manera especialmente preferente por encima de $pK_a = 9,0$. El pK_a de hidrazina y monometilhidrazina se describe en la tabla 1 de Richard L Hinman, "Base Strengths of Some Alkylhydrazines", Journal of Organic Chemistry, 23, 1958, páginas 1587-1588.

5 Su punto de ebullición normal se encuentra por encima del punto de ebullición del azeótropo hidrazina/agua, por tanto por encima de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero por debajo de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente a presión ambiente por encima de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ y por debajo de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferente a presión ambiente entre $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 Con agua no forman ningún azeótropo que tengan un punto de ebullición inferior al del azeótropo MMH/agua, de manera especialmente preferente no forman ningún azeótropo con agua.

Sus clorhidratos son líquidos en condiciones de destilación.

15 Se prefieren monoetanolamina, dietanolamina y mezclas, tal como se producen en la síntesis técnica de estos compuestos. Se prefiere muy especialmente monoetanolamina.

20 Las cantidades de base orgánica que destilan conjuntamente por la cabeza, dependen de manera en sí conocida de la capacidad de separación de la columna usada y la proporción de reflujo ajustada. Preferentemente se usa una columna con 1-20 fases teóricas y se ajusta una proporción de reflujo de 0,1:1 a 10:1. Cuanto mejor sea la retención de la base orgánica en la cola, más pequeño puede seleccionarse el exceso de base orgánica.

25 La destilación puede hacerse funcionar básicamente de manera discontinua, semidiscontinua o continua. Se prefieren modos de funcionamiento semidiscontinuos o continuos. La destilación puede realizarse a presión ambiente o a vacío parcial. Se prefiere la destilación a presión normal.

30 En una forma de realización semidiscontinua preferente se dispone la base orgánica y se lleva a una temperatura entre $130\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la mezcla de reacción sin metanol se dosifica en la base de manera que se separa por destilación metilhidrazina completamente por la cabeza. En la cola queda el clorhidrato de la base y la base. Durante la destilación se descompone parcialmente hidrazina. La composición del producto de cabeza puede controlarse por medio de la temperatura de la cabeza y se ve influida por la proporción de reflujo. La temperatura de cabeza se encuentra a presión ambiente entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura de ebullición de la base, preferentemente entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. La velocidad de dosificación se ajusta de modo que no se realice ningún enriquecimiento crítico para la seguridad de hidrazinas en la cola.

35 En otra forma de realización semidiscontinua preferente se dosifica la mezcla de reacción de modo que todos los componentes volátiles se separen por destilación directamente por la cabeza.

40 En una forma de realización continua preferente se mezcla la mezcla de reacción con la base orgánica y entonces se evapora continuamente en un aparato adecuado. Los aparatos adecuados son aparatos para una destilación continua, por ejemplo evaporador de capa delgada, evaporador de vía corta o evaporador molecular por gravedad. La temperatura y el tiempo de permanencia en el evaporador se ajustan de modo que se separa por destilación MMH completamente por la cabeza. El evaporador puede hacerse funcionar en unión con una columna separadora (por ejemplo columna de relleno, columna de cuerpos llenadores o columna con plato).

45 Dado el caso puede sustituirse una parte de la base orgánica por un hidróxido alcalino, preferentemente NaOH o disolución de hidróxido de sodio acuosa, de modo que la cola de la destilación sigue pudiéndose transportar aún en el desarrollo.

50 Cuando se separan los compuestos volátiles se separan las cantidades residuales de base orgánica libre de la cola y se reconducen. A este respecto se descomponen térmicamente las últimas trazas que se encuentran en la cola de hidrazinas.

55 Si la base orgánica es una alcanolamina tal como monoetanolamina, entonces la cola que permanece entonces contiene únicamente componentes orgánicos que pueden degradarse biológicamente bien y (dado el caso tras la neutralización con una base tal como disolución de hidróxidos de sodio o lechada de cal) puede desecharse como agua residual en una planta depuradora.

60 Si la base orgánica forma tras la liberación con una base inorgánica acuosa fuerte una segunda fase líquida además de la disolución salina acuosa, entonces puede separarse ésta y reconducirse de nuevo.

Dado el caso puede alimentarse la fracción de bajo punto de ebullición obtenida que contiene MMH a otra destilación (destilación fina) para la separación de UDMH, SDMH y otros productos secundarios eventuales.

65 En una forma de realización especialmente preferente se hace reaccionar hidrato de hidrazina al 100 % en un reactor tubular o una cascada de recipientes con hasta cuatro recipientes continuamente con cloruro de metilo. La mezcla de reacción se hace reaccionar con la base orgánica y los componentes volátiles se separan continuamente

por la cabeza. Las alquilhidrazinas separadas por la cabeza MMH y UDMH se separan en una segunda etapa de destilación del hidrato de hidrazina, que se reconduce de nuevo a la reacción. A continuación, la mezcla de UDMH y MMH se destila adicionalmente de manera conocida hasta obtener MMH y UDMH que pueda comercializarse. La destilación fina puede realizarse continuamente o también de manera discontinua.

5

Ejemplos

Información general

10 Los análisis de hidrazina se realizaron por medio de electroforesis capilar.

Ejemplo comparativo 1 (no de acuerdo con la invención) Destilación semidiscontinua con tri-n-propilamina (NPr₃) como base

15 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l con agitador mecánico y una columna con revestimiento de plata colocada de 20 cm de longitud con un diámetro de 25 mm, que estaba rellena con anillos de Raschig de 4 x 4 mm y estaba dotada de separadores de reflujo automáticos, se dispusieron 525 g (3,6 mol) de tripropilamina y se calentaron hasta 160 °C. En 1 hora y 35 minutos se introdujeron bombeando con una bomba de manguera 200 g de una mezcla de reacción acuosa que contenía 19 g de hidrazina, 32 g de MMH, 22 g de hidrazinas alquiladas múltiples veces y 66 g de HCl, en la tripropilamina en ebullición. 10 minutos tras el inicio de la dosificación se conectó el separador de reflujo del reflujo completo en una proporción de reflujo R:E de 4:1. En el intervalo de 3 horas se destilaron 172 g de una mezcla que contenía únicamente 2 g de MMH (6 % de rendimiento de destilación).

Ejemplo comparativo 2 (no de acuerdo con la invención) Destilación semidiscontinua con N-metilimidazol como base

25 Se procede como en el ejemplo comparativo 1, pero como amina se dispusieron 470 g de N-metilimidazol y se calentaron hasta 170 °C. En 1 hora y 33 minutos se introdujo bombeando con una bomba de manguera 308 g de una mezcla de reacción acuosa, que contenía 29 g de hidrazina, 50 g de MMH, 35 g de hidrazinas alquiladas múltiples veces y 99 g de HCl, en el N-metilimidazol en ebullición. 14 minutos tras el inicio de la dosificación se conectó el separador de reflujo del reflujo completo en una proporción de reflujo R:E de 4:1. En el intervalo de 4 horas y 15 minutos se destilaron 142 g de una mezcla que contenía únicamente 2,4 g de MMH (5 % de rendimiento de destilación).

Ejemplo 1: preparación de una mezcla bruta de clorhidrato de hidrazina y metanol.

35 En el baño de agua se preparó una disolución de 1269 g de clorhidrato de hidrazina, 102 g de diclorhidrato de hidrazina y 349 g de agua y se transfirió a un autoclave de acero esmaltado de 3 l con agitador y tubo de inmersión. El autoclave se cerró y se calentó hasta 130 °C. En el intervalo de 4 horas se alimentaron bombeando a 110 °C 560 g de metanol de modo que la presión no sobrepasara 4 bar (400 kPa). A continuación se agitó posteriormente durante 4 horas, se enfrió el autoclave hasta 60 °C, se destensó y se vació. El producto contenía un 9,8 % en peso de hidrazina, un 16,9 % en peso de MMH, un 5,0 % en peso de UDMH, un 4,4 % en peso de SDMH y un 1,8 % en peso de TMH así como un 32,8 % en peso de HCl.

Ejemplo 2: destilación semidiscontinua con monoetanolamina (MEA) como base

50 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l con agitador mecánico y una columna con revestimiento de plata colocada de 40 cm de longitud con un diámetro de 25 mm, que estaba rellena con anillos de Raschig de 4 x 4 mm y estaba dotada de separadores de reflujo automáticos, se dispusieron 605 g (9,8 mol) de monoetanolamina y se calentaron hasta 170 °C.

55 En 2 horas y 33 minutos se introdujeron bombeando 800 g de la disolución preparada en el ejemplo 1. La temperatura de cabeza ascendía a entre 103 y 107 °C, la temperatura de cola a 150 °C. La proporción de reflujo ascendía a 4:1. Tras finalizar la dosificación se destiló adicionalmente durante 2 horas y 10 minutos en iguales condiciones. Se tomó una fracción de 496 g que contenía un 26,5 % en peso de MMH (correspondientemente al 97 % de MMH usada en la destilación) así como un 0,4 % de etanolamina.

60 A continuación se destiló adicionalmente en primer lugar a presión ambiente y una temperatura de cola de 170 °C, después se aplicó lentamente vacío y se separó por destilación a vacío hasta una temperatura de cola de 200 °C y 10 mbar (1 kPa) de presión de cabeza una segunda fracción de 208 g que contenía un 75,2 % en peso de etanolamina, un 11,5 % en peso de hidrazina así como un 1,5 % en peso de MMH y que pudo usarse en la siguiente destilación.

Ejemplo 3: preparación de una mezcla bruta de hidrazina y cloruro de metilo.

En un autoclave esmaltado de 1,4 l se dispusieron 400 g (8 mol) de hidrato de hidrazina y el autoclave se calentó hasta 80 °C. A esta temperatura se dosificaron en 3 horas y 15 minutos 101 g (2 mol) de cloruro de metilo de modo que la presión no sobrepasara 4 bar (400 kPa). Tras finalizar la dosificación se agitó posteriormente durante tres horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, se destensó y se extrajo el producto. El producto contenía un 42,0 % en peso de hidrazina, un 8,9 % en peso de metilhidrazina, un 4,8 % en peso de UDMH y un 12,5 % en peso de cloruro.

Ejemplo 4: destilación de una mezcla bruta a través de un evaporador de capa delgada a 140 °C

Se mezclaron 178,8 g del producto de reacción preparado en el ejemplo 3, que contenía 0,63 mol de cloruro, con 46,2 g (0,76 mol) de monoetanolamina y se introdujeron en un recipiente calentado hasta 90 °C. De este recipiente se condujo la mezcla en 1 hora y 5 minutos a través de un evaporador de capa delgada de laboratorio tipo Sambahy con una superficie de calentamiento de 155 cm². La temperatura del medio de calentamiento ascendía a 140 °C. Se obtuvieron 83 g de destilado y 142 g de producto de cola. El destilado contenía un 16,7 % en peso de MMH (correspondientemente a un 82 % del MMH usada en la destilación).

Ejemplo 5: destilación de una mezcla bruta a través de un evaporador de capa delgada a 150 °C

Se mezclaron 287 g del producto de reacción preparado en el ejemplo 3, que contenía 1,01 mol de cloruro, con 74 g (1,21 mol) de monoetanolamina y se introdujeron en un recipiente calentado hasta 90 °C. De este recipiente se condujo la mezcla en 1 hora y 41 minutos a través de un evaporador de capa delgada de laboratorio tipo Sambahy del ejemplo 4. La temperatura del medio de calentamiento ascendía a 150 °C. Se obtuvieron 185 g de destilado y 176 g de producto de cola. El destilado contenía un 13,5 % en peso de MMH (correspondientemente a un 98 % de MMH usada en la destilación).

Ejemplo 6: destilación de una mezcla con evaporador de capa delgada a 160 °C

Se mezclaron 243 g del producto de reacción preparado en el ejemplo 3, que contenía 0,86 mol de cloruro, con 62,7 g (1,03 mol) de monoetanolamina y se introdujeron en un recipiente calentado hasta 90 °C. De este recipiente se condujo la mezcla en 2 horas y 55 minutos a través de un evaporador de capa delgada de laboratorio tipo Sambahy del ejemplo 4. Se obtuvieron 181 g de destilado y 125 g de producto de cola. El destilado contenía un 11,8 % en peso de MMH (correspondientemente a un 99 % de MMH usada en la destilación).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de monometilhidrazina mediante metilación de hidrazina o clorhidrato o diclorhidrato de hidrazinio con cloruro de metilo y/o una mezcla de metanol/HCl, **caracterizado por que** se hace reaccionar la mezcla de reacción producida durante la metilación con una base orgánica con un valor de pKa mayor de 7,0 y un punto de ebullición por encima de 120 °C, en el que la base orgánica es trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina o una mezcla de las mismas y se separa por destilación monometilhidrazina en una fracción de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción y esta fracción de bajo punto de ebullición se somete dado el caso a una destilación adicional.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se hace reaccionar la mezcla de reacción con la base orgánica en la proporción de 1:1,05 a 1:3, con respecto a la mezcla de reacción.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** una parte de la base orgánica se sustituye por hidróxido alcalino.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la fracción de bajo punto de ebullición se separa por destilación a través de una columna con de 1 a 20 etapas teóricas con una proporción de reflujo de 0,1:1 a 10:1.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la fracción de bajo punto de ebullición se separa mediante destilación en una fracción que contiene monometilhidrazina (MMH) y una fracción que contiene los restantes productos secundarios.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se hace reaccionar la mezcla de reacción con la base orgánica a una temperatura en el intervalo de 130 °C a 170 °C.