

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **150796 B**



(21) Patentansøgning nr.: 4022/76

(51) Int.Cl.⁴: **C 01 B 21/16**

(22) Indleveringsdag: 07 sep 1976

(41) Alm. tilgængelig: 11 mar 1977

(44) Fremlagt: 22 jun 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 sep 1975 FR 7527698

(71) Ansøger: *PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; 25 boulevard de l'Amiral Bruix; 75116 Paris, FR

(72) Opfinder: Jean-Pierre *Schirmann; FRJean *Combroux; FR Serge Yvon *Delavarenne; FR

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede vandige opløsninger af hydrazinhydrat**

DK 150796 B

Den foreliggende opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede vandige opløsninger af hydrazinhydrat ved at hydrolysere koncentrerede vandige opløsninger af acetoneazin, og især en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede vandige opløsninger af hydrazinhydrat ud fra koncentrerede vandige opløsninger af acetoneazin ved hjælp af hydrolyse og destillation under tryk i en destillationskolonne.

Vandige opløsninger af acetoneazin kan fås på forskellige måder: tilsætning af acetone til meget fortyndede vandige opløsninger af hydrazinhydrat fremkommet f.eks. ved Raschig syntese eller ved at oxidere ammoniak ved hjælp af Javel vand eller en perforbindelse afledt af oxygenet vand i nærværelse af acetone efterfulgt af adskillelse af azinen fra reaktionsmediet ved destillation.

Ved syrehydrolyse af denne ketazin er det muligt på kendte måder at få et hydrazinsalt under frigørelse af acetone. Dette salt kan behandles på kendte måder til fremstilling af hydrazinhydrat. Denne indirekte og kostbare fremgangsmåde undgås med fordel ved moderne fremgangsmåder til syntese af hydrazin, hvilke fremgangsmåder anvender en direkte hydrolyse i en destillationskolonne, der arbejder under tryk og ved en høj temperatur.

De franske patenter nr. 1.315.348 og 1.506.943 beskriver en fremgangsmåde til at hydrolysere vandige opløsninger af acetoneazin bestående i kontinuerligt at rektificere disse opløsninger i en destillationskolonne under et tryk på 1 til 50 bar og med en temperatur i bunden mellem 100 og 250°C.

Ifølge denne kendte teknik er den vandige opløsning af azin, som skal underkastes hydrolysen, fremkommet i form af dens azin/vand azeotrop, som udgør en meget koncentreret opløsning, omend sidstnævnte er fortyndet med en betydelig mængde vand, før den underkastes hydrolyse. Hydrazinhydratindholdet i acetoneazinen og/eller hydrazonopløsningerne, der anvendes, er mellem 5% og 15% efter vægt, og hydrolyse nødvendiggør anvendelse af en høj mængde energi, i det mindste ækvivalent med 10 ton damp pr. ton hydrazinhydrat. Desuden giver de som slutprodukt hydrazinhydratopløsninger, der har forholdsvis lave koncentrationer, og hvis titer i almindelighed er mindre end 15 vægt%.

Ifølge opfindelsen er opdaget en fremgangsmåde, som gør det muligt at eliminere disse ulemper.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det uventet muligt at opnå en næsten kvantitativ hydrolysegrad og, selv om der anvendes væsentligt mindre vand end ved den kendte teknik, at opnå en stabil opløsning af hydrazinhydrat, som er væsentligt mere koncentreret end ved de tidligere kendte metoder, kan direkte forhandles på markedet og har en titer, der er mindst lig med 30 vægt%, og som i almindelighed overstiger 45 vægt%, praktisk taget uden at der fremkommer sekundære produkter, med et i hovedsagen kvantitativt udbytte af hydrazin og med et særligt lavt specifikt energiforbrug.

Opfindelsen angår således en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede vandige opløsninger af hydrazinhydrat ud fra koncentre-

rede vandige opløsninger af acetoneazin ved hjælp af hydrolyse og destillation under tryk i en destillationskolonne, der muliggør fraktionering med aftagning af acetone foroven og hydrazin forneden, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at kolonnen fødes med en vandig opløsning af acetoneazin, hvis koncentration svarer til et molforhold vand/azin mellem 3 og 7, d.v.s. mindst lig med 3 og ikke større end 7.

Ifølge opfindelsen holdes en temperatur mellem 150 og 200°C, fortrinsvis mellem 175 og 200°C, ved bunden. Trykket svarende til den ovenfor definerede kogetemperatur holdes i kolonnen. Dette tryk er i almindelighed mellem 2 og 20 bar og fortrinsvis mellem 8 og 12 bar.

Fremgangsmåden kan udføres under anvendelse af en fraktioneringskolonne af sædvanlig type, d.v.s. en simpel konstrueret kolonne indeholdende bunde eller en fyldt kolonne og specielt en, der har konstant diameter og et antal teoretiske bunde per højdeenhed af den i hovedsagen ensartede kolonne på forskellige niveauer i kolonnen. Fortrinsvis fødes kolonnen på sin midterdel.

Driften udføres med en lav tilbagesvalingsgrad i almindelighed mellem 0,25 og 5 og især mellem 0,5 og 2. Denne side af opfindelsen sammen med de minimale mængder vand, der anvendes, er klart meget fordelagtige ud fra et energisynspunkt.

I en særlig fordelagtig og økonomisk udførelsesform bliver en opløsning af acetoneazin svarende til den azeotropiske blanding (molforhold H_2O /azin ca. 6) ført til en destillationskolonne med bunde eller en sædvanlig fyldt kolonne under et tryk på 8 til 12 bar ved en temperatur mellem 180 og 200°C opretholdt forneden. Ved toppen af kolonnen destilleres den frigjorte acetone med en praktisk taget kvantitativ genvindingsgrad, og i bunden udtømmes kontinuerligt en vandig opløsning, hvis hydrazinhydrattiter er ca. 50%.

Det følgende eksempel, hvori delene og procenterne er efter vægt, illustrerer opfindelsen uden at begrænse denne.

Eksempel

51,7 g/time af en vandig opløsning af acetoneazin med en titer på 21% hydrazinhydrat og 48,7% acetone føres kontinuerligt til en destillationskolonne med en højde på 1,8 m og en diameter på 20 mm.

Kolonnen arbejder under et tryk på 8 bar og med en tilbagesvalingsgrad på 1. Temperaturerne ved toppen og bunden er henholdsvis 130 og 178-179°C.

- 5 25 g/time acetone samles ved toppen af kolonnen, og 22,1 g/time af en vandig opløsning af hydrazinhydrat indeholdende 10,5 g hydrazinhydrat og 11,5 g vand, d.v.s. en hydrazinhydratkonzentration på 47,7%, opsamles ved bunden.

10

P a t e n t k r a v

15

1. Kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede vandige opløsninger af hydrazinhydrat ud fra koncentrerede vandige opløsninger af acetoneazin ved hjælp af hydrolyse og destillation under tryk i en destillationskolonne, k e n d e t e g n e t ved, at man føder kolonnen med en vandig opløsning af acetoneazin, hvis koncentration svarer til et molforhold vand/azin mellem 3 og 7.

20

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der ved bunden af kolonnen holdes en temperatur mellem 150 og 200°C, fortrinsvis mellem 175 og 200°C.

25

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at driften udføres med en lav tilbagesvalingsgrad i almindelighed mellem 0,5 og 2.

30

Fremdragne publikationer:

FR patenter nr. 1315348, 1506943.