



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/12/20
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2023/06/29
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2024/06/12
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2022/052450
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2023/118739
(30) **Priorité/Priority:** 2021/12/21 (FR FR2114191)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C01B 21/16** (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
ARKEMA FRANCE, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
SAGE, JEAN-MARC, FR;
ACHARD, EMMANUEL, FR
(74) **Agent:** ROBIC AGENCE PI S.E.C./ROBIC IP AGENCY
LP

(54) **Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'HYDRATE D'HYDRAZINE EN PRESENCE D'UN AGENT ANTI-MOUSSE**
(54) **Title: PROCESS FOR PREPARING HYDRAZINE HYDRATE IN THE PRESENCE OF AN ANTI-FOAMING AGENT**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention porte sur un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine, comprenant une étape d'hydrolyse d'une azine dans une colonne de distillation en présence d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane. L'invention porte également sur l'utilisation d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane en tant qu'agent anti-mousse dans un procédé de préparation d'hydrate d'azine.



Date de soumission : 2024/06/12

No de la demande can. : 3240893

Abrégé:

L'invention porte sur un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine, comprenant une étape d'hydrolyse d'une azine dans une colonne de distillation en présence d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane. L'invention porte également sur l'utilisation d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane en tant qu'agent anti-mousse dans un procédé de préparation d'hydrate d'azine.

PROCEDE DE PREPARATION D'HYDRATE D'HYDRAZINE EN PRESENCE D'UN AGENT ANTI-MOUSSE

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine.

[0002] La présente invention concerne plus précisément un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine à partir de l'azine d'alkylcétone obtenue en présence d'une cétone par oxydation de l'ammoniac par l'eau oxygénée et d'un activateur.

[0003] L'hydrazine est utilisée dans diverses applications, principalement dans la désoxygénation des eaux de chaudières (par exemple des centrales nucléaires) et sert à la préparation de dérivés pharmaceutiques et agrochimiques.

[0004] Il existe donc un besoin industriel pour la préparation d'hydrate d'hydrazine.

[0005] La production industrielle d'hydrate d'hydrazine se fait selon les procédés RASCHIG, BAYER ou à l'eau oxygénée.

[0006] Dans le procédé RASCHIG, on oxyde l'ammoniac par un hypochlorite pour obtenir une solution diluée d'hydrate d'hydrazine qu'il faut ensuite concentrer par distillation. Ce procédé peu sélectif, peu productif et très polluant, n'est presque plus utilisé.

[0007] Le procédé BAYER est une amélioration du procédé RASCHIG, qui consiste à déplacer un équilibre chimique en piégeant, à l'aide d'acétone, l'hydrazine formée sous forme d'azine de formule suivante :

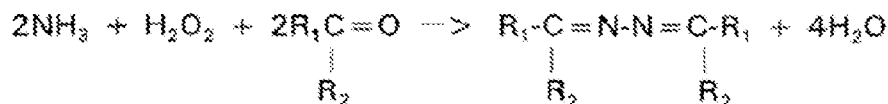


[0008] L'azine est ensuite isolée puis hydrolysée en hydrate d'hydrazine. Les rendements sont améliorés, mais il n'y a pas d'amélioration quant aux rejets dans l'environnement.

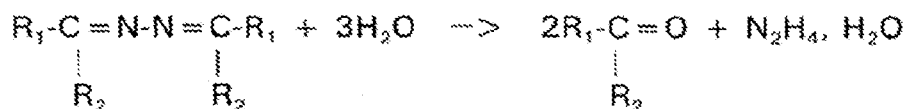
[0009] Le procédé à l'eau oxygénée consiste à oxyder un mélange d'ammoniac et d'une cétone par l'eau oxygénée en présence d'un moyen d'activation de l'eau oxygénée pour faire directement l'azine qu'il suffit ensuite d'hydrolyser en hydrate d'hydrazine. Les rendements sont élevés et le procédé est moins polluant. Ce procédé à l'eau oxygénée est décrit dans de nombreux brevets, par exemple US 3 972 878, US 3 972 876, US 3 948 902 et US 4 093 656.

[0010] Ces procédés sont aussi décrits dans ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY (1989), vol A 13, pages 182-183 et les références incluses.

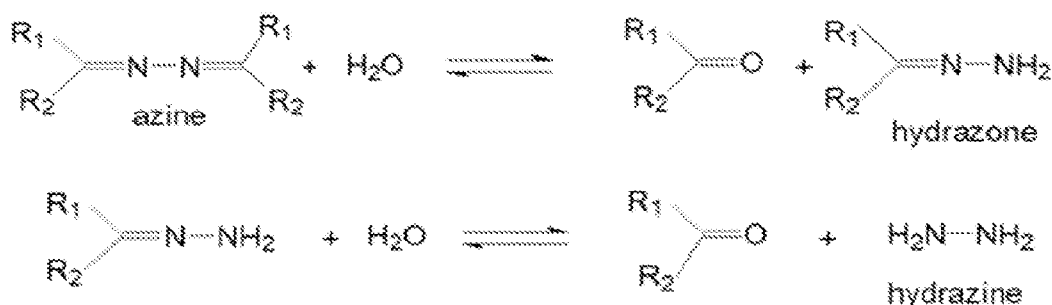
[0011] Dans les procédés à l'eau oxygénée, l'ammoniac est oxydé par le peroxyde d'hydrogène en présence d'une cétone et d'un moyen d'activation du peroxyde d'hydrogène selon la réaction globale suivante, en formant une azine :



[0012] Le moyen d'activation ou activateur peut être un nitrile, un amide, un acide carboxylique ou encore un dérivé du sélénium, de l'antimoine ou de l'arsenic. Puis l'azine est hydrolysée en hydrazine et la cétone est régénérée selon la réaction suivante :



[0013] Cette hydrolyse est effectuée en réalité en deux temps, avec formation d'une hydrazone intermédiaire :



[0014] Que l'azine soit produite par un procédé à l'eau oxygénée ou un autre procédé, la méthyl éthyl cétone est avantageusement utilisée, car elle est peu soluble dans un milieu aqueux.

[0015] En effet, dans le procédé à l'eau oxygénée, l'azine de la méthyl éthyl cétone est relativement insoluble dans le milieu réactionnel, forcément aqueux puisque l'on utilise des solutions aqueuses commerciales de peroxyde d'hydrogène titrant entre 30 et 70 % en poids. Cette azine est donc facilement récupérable et séparable par simple décantation. Elle est très stable surtout en milieu alcalin, c'est-à-dire dans le milieu réactionnel ammoniacal. Dans les procédés actuels, cette azine est ensuite purifiée, puis hydrolysée dans une colonne de distillation réactive pour libérer *in fine* de la méthyl éthyl cétone en tête à recycler, et surtout une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine en pied. Celui-ci doit contenir aussi peu de produits carbonés que possible comme impuretés et doit être incolore.

[0016] L'hydrolyse des azines est connue. Par exemple, E.C. GILBERT, dans un article dans le Journal of American Chemical Society vol.51, pages 3397-3409 (1929), décrit les réactions équilibrées de formation d'azine et les réactions d'hydrolyse de celle-ci et fournit les paramètres thermodynamiques du système dans

le cas d'azines solubles dans l'eau. Par exemple, l'hydrolyse de l'azine de l'acétone est décrite dans le document US 4 724 133 (SCHIRMANN et al.). L'hydrolyse doit être réalisée dans une colonne réactive, de telle sorte qu'en séparant continuellement la cétone en tête de colonne de distillation et l'hydrate d'hydrazine en pied de colonne, on peut parvenir à une hydrolyse totale. Bien entendu, ce système est au meilleur de son fonctionnement lorsqu'on travaille en continu comme décrit dans les brevets FR 1 315 348, GB 1 211 54 7, GB 1 164 460, US 4 725 421 (SCHIRMANN et al.) ou encore WO 00/37357.

[0017] Un procédé de préparation efficace d'hydrate d'hydrazine est connu du document WO 2020/229773.

[0018] Le procédé de synthèse est généralement réalisé en continu, avec, pour l'étape d'hydrolyse, l'utilisation d'une colonne de distillation. Or, il a été observé qu'une mousse apparaît dans la colonne de distillation lors de l'étape d'hydrolyse. Le front de mousse entraîne à la fois un flux de vapeurs et la phase liquide, empêchant ainsi une séparation efficace des produits.

[0019] La présence de mousse dans la colonne limite ainsi la productivité de celle-ci, et de ce fait la productivité du procédé de préparation. En effet, dès l'apparition de cette mousse, il est nécessaire de réduire l'allure du procédé afin de ne pas perdre en sélectivité.

[0020] Dans un autre contexte, il est connu du document EP0761595 l'utilisation de tensioactifs non-ioniques ayant des groupes polyoxyéthylène et de la silice comme agent contre l'engorgement de la colonne dans l'étape d'hydrolyse.

[0021] Or, il a été observé que ces composés ne sont pas performants contre l'apparition de la mousse et ne sont pas résistants à la chaleur. En effet, ces produits ont tendance à se dégrader. Ils encrassent ainsi le circuit de production et génèrent des impuretés dans le produit fini.

[0022] Dans le procédé de synthèse de l'hydrazine, les conditions de l'hydrolyse de l'azine ou celle de régénération de la phase aqueuse sont très dures, avec des températures allant de 160 à 180°C dans le bouilleur, et des températures au niveau des parois encore plus élevées. De ce fait, il est indispensable que l'agent anti-mousse proposé ne se décompose pas sous l'effet de la température.

[0023] Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine, comprenant une étape d'hydrolyse, sans apparition de mousse dans la colonne de distillation. L'objectif recherché est ainsi de conduire une réaction d'hydrolyse stable dans le temps.

[0024] Le procédé selon l'invention répond aux objectifs mentionnés ci-dessus.

[0025] Les présents inventeurs ont découvert de façon surprenante que l'utilisation d'une silicone particulière évitait l'apparition de mousse dans la colonne à distiller lors de l'étape d'hydrolyse, permettant ainsi de stabiliser l'allure de production. De plus, ces agents anti-mousses sont résistants à des températures élevées. Ainsi, ils sont moins sensibles à la dégradation, n'encrassent pas ou peu

la colonne de distillation et le circuit de production. En effet, en cas de recyclage de tout ou partie de réactifs dans le système, les silicones revendiquées laissent moins d'impuretés dans le système de production.

[0026] L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine, comprenant une étape d'hydrolyse d'une azine dans une colonne de distillation en présence d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane.

[0027] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane en tant qu'agent anti-mousse dans un procédé de préparation d'hydrate d'azine.

Description détaillée de l'invention

[0028] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.

[0029] Il est précisé que les expressions « de ... à ... » et « compris entre ... et ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0030] La préparation d'hydrate d'hydrazine est réalisée selon les étapes suivantes :

- on fait réagir l'ammoniac, le peroxyde d'hydrogène et une cétone de formule $R_1R_2C=O$, en présence d'une solution comprenant au moins un activateur pour former une azine dans une solution de travail ; puis

- on hydrolyse l'azine de la cétone formée pour obtenir de l'hydrate d'hydrazine.

[0031] L'étape d'hydrolyse s'effectue en batch ou en continu, dans une colonne à distiller réactive, dans laquelle sont injectées de l'eau et la phase organique comprenant l'azine provenant de l'étape précédente. De préférence, l'étape d'hydrolyse s'effectue en continu.

[0032] L'hydrolyse peut être effectuée dans une colonne de distillation à garnissage ou à plateaux.

[0033] De préférence, la distillation est réalisée sous pression, et plus particulièrement sous une pression de 2 à 25 bars.

[0034] Avantageusement, la distillation est réalisée avec une température de pied comprise entre 150°C et 200°C, de préférence entre 175°C et 190°C.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré, l'hydrolyse peut être effectuée dans une colonne de distillation à garnissage ou à plateaux, de préférence fonctionnant sous une pression de 2 à 25 bars et avec une température de pied comprise entre 150°C et 200°C.

[0036] Bien que des colonnes classiques à garnissage puissent convenir, on utilise en général des colonnes à plateaux. Selon le temps de séjour admis sur les plateaux et la pression dans la colonne, donc les températures auxquelles on

opère, le nombre de plateaux peut varier. Généralement, lorsqu'on opère sous une pression de 8 à 10 bars et entre 175°C et 190°C, le nombre de plateaux nécessaires est de l'ordre de 40 à 70.

[0037] Le rapport molaire eau/azine à l'alimentation de cette colonne est au moins supérieur à la stœchiométrie, et avantageusement compris entre 5 et 30, de préférence entre 10 et 20.

[0038] L'azine, qui subit l'étape d'hydrolyse est le produit de réaction de l'oxydation d'ammoniac en présence d'une cétone de formule R_1R_2CO . Les groupes R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{10} . En particulier, les groupes R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle. De préférence, la diméthylcétone et la méthyléthylcétone sont utilisées. De manière particulièrement préférée, la méthyléthylcétone est utilisée. De ce fait, l'azine préférée est l'azine de la méthyléthylcétone, dénommée MECazine.

[0039] Au sens de la présente l'invention, une silicone comprend des motifs identiques ou différents, de formule $-(Si(-R_3)(-R_4)-O-)$, les groupes R_3 et R_4 désignant indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle ou un groupe aryle.

[0040] Dans le procédé selon l'invention, au moins une silicone polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane est ajoutée au milieu réactionnel. Cette silicone évitera la formation de mousse au sein de la colonne.

[0041] De préférence, la silicone selon l'invention est non volatile, c'est-à-dire de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, notamment une huile de silicone de pression de vapeur inférieure à 13,3 Pa à 25°C.

[0042] Par polydialkylsiloxane, on entend au sens de la présente invention des siloxanes comportant des groupes alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C_1 - C_{18} , de préférence, méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, heptyle, octyle, et pouvant éventuellement porter des atomes de fluor, en tant que substituant.

[0043] Par polydiarylsiloxane, on entend au sens de la présente invention des siloxanes comportant des groupes aryles en C_6 - C_{10} , de préférence, phényle et pouvant éventuellement porter des atomes de fluor.

[0044] Par polyalkyl-arylsiloxane, on entend au sens de la présente invention des siloxanes comportant des groupes (C_1 - C_{18})alkyles et des groupes (C_6 - C_{10})aryles, de préférence, -méthyle et phényle, et pouvant éventuellement porter des atomes de fluor.

[0045] La silicone selon l'invention, de préférence non volatile et de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, peut être choisie parmi les polydiméthylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes et les polyéthylphénylsiloxanes. Avantageusement, la silicone selon l'invention est un polydialkylsiloxane aliphatique, de préférence un polydiméthylsiloxane nommée PDMS ci-après.

[0046] Selon un mode de réalisation particulier, la viscosité de la silicone utilisée

dans le procédé selon l'invention est comprise entre 5 et 1 000 000 cSt à 25°C, de préférence entre 50 cSt et 100 000 cSt, et encore plus préférentiellement entre 80 et 10 000 cSt.

[0047] L'unité de viscosité cinématique du système international est le m^2/s . Certains fabricants de silicone expriment la viscosité en centistokes noté cSt. Il est à noter : $1 \text{ cSt} = 0,01 \text{ St} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$.

[0048] D'autres fabricants indiquent également la viscosité dynamique exprimée en centiPoise noté cP ou cps ou cs. Il est à noter : $1 \text{ cP} = 0.001 \text{ Pa.s}$.

[0049] Avantageusement, la silicone peut se trouver sous la forme d'une émulsion, de préférence aqueuse. De préférence, la silicone est présente dans l'émulsion aqueuse en une teneur comprise entre 1 et 45% en poids par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence entre 4 et 30% en poids.

[0050] De préférence, la silicone peut être en mélange avec de la silice. De préférence, la silice est présente en une teneur comprise entre 1 et 45% en poids par rapport au poids total du mélange de la silicone et de la silice, de préférence entre 4 et 30% en poids.

[0051] A titre d'exemple, on peut citer les polydiméthylsiloxanes suivants :
-la gamme AK proposée par la société Waker, allant de 5 à 60 000 cSt à 25°C, comme AK 100, AK 1000, AK 12500 ;

-la gamme Xiameter PMX proposée par la société Dow, comme Xiameter PMX 200 Silicone Fluid 100 cPs, Xiameter PMX 200 Silicone Fluid 350 cPs, Xiameter PMX 200 Silicone Fluid 1000 cPs ;

-la gamme Bluesil proposée par la société Elkem, comme Bluesil 47 V 100, Bluesil 47 V 500 ou Bluesil 47 V 1000, les derniers nombres de la dénomination donnant une information sur la viscosité dynamique en mPas de l'huile.

[0052] La société Elkem propose des polydiméthylsiloxanes formulés dans des émulsions aqueuses, comme par exemple le produit Silcolapse RG 12.

[0053] La société Elkem propose également des suspensions de silice dans des polydiméthylsiloxanes, comme par exemple le produit Silcolapse 411.

[0054] . Parmi les silicones selon l'invention à groupements aryle, les polydiarylsiloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes peuvent être utilisés. On peut citer à titre d'exemple les produits commerciaux suivants :

-les méthylphénylpolysiloxanes vendus par la société Shin Etsu, sous la dénomination KF 96-100, KF 96-1000, la gamme propose des silicones de viscosité allant de 5 à 10 000 mm^2/s (centistoke) en termes de viscosité cinématique,

-les méthylphénylsiloxanes vendus par la société Wacker, sous la gamme AS, notamment AS 100PDMS,

- les méthylphénylpolysiloxanes vendus par la société Shin Etsu, sous la dénomination KF 50-100, KF 50-1000 et KF-54.

[0055] Parmi les silicones fluorées, les silicones comportant des motifs

—(Si(-CH₃)(-CH₂-CH₂-CF₃)-O-) sont préférées.

[0056] Les produits commerciaux FF160 et FF170 commercialisés par Momentive sont adaptés.

[0057] Les produits FS-1265 Fluid, 300 ou bien 1000 ou encore 10000 cSt commercialisés par la société Dow peuvent également être utilisés.

[0058] Selon un mode de réalisation de l'invention, il est possible d'utiliser un mélange de silicones.

[0059] Lorsque le procédé est réalisé en batch, la ou les silicones peuvent être ajoutées au milieu réactionnel avant l'étape d'hydrolyse. La silicone peut se trouver sous forme dissoute ou bien dispersée dans le milieu. Il est également possible de l'ajouter directement dans la colonne.

[0060] Typiquement, dans un procédé en continu, l'eau est introduite de préférence en partie supérieure (tête) de colonne, tandis que la phase organique de l'azine est introduite de préférence entre le milieu et le haut de la colonne.

[0061] L'agent anti-mousse est de préférence ajouté au système en tête de colonne, avec la phase aqueuse.

[0062] De préférence, la silicone est introduite en une teneur allant de 1 ppm à 5000 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone, de préférence entre 5 ppm et 4000 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone.

[0063] Lorsque la silicone se trouve sous forme pure, la silicone est introduite en une teneur allant de 10 ppm à 4000 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone, de préférence entre 20 ppm et 1000 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone, plus particulièrement entre 40 ppm et 500 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone.

[0064] Lorsque la silicone se trouve sous forme d'émulsion aqueuse, l'émulsion est introduite en une teneur allant de 1 ppm à 500 ppm en poids par rapport à l'azine de la dialkylcétone, de préférence entre 1 ppm et 200 ppm par rapport à l'azine de la dialkylcétone.

[0065] Suite à l'hydrolyse, on obtient en tête, la cétone notamment sous forme d'un azéotrope avec l'eau, et en pied, une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine.

[0066] Des solutions à 30 % ou même jusqu'à 45 % en poids d'hydrate d'hydrazine peuvent être obtenues en pied de colonne.

[0067] Par ailleurs, l'agent anti-mousse peut également être utilisé dans une autre colonne du procédé de synthèse d'azine.

[0068] Suite à l'étape de réaction, l'azine est séparée de la phase aqueuse, ladite phase aqueuse étant la solution de travail contenant de l'eau et l'activateur, obtenue après la formation de l'azine. On réalise la séparation par exemple par décantation. Puis, la solution de travail est régénérée. Le procédé de régénération et de recyclage de la solution de travail est connu du document EP399866, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description. La solution de travail est portée à au moins 130°C tout en éliminant l'eau de réaction

et l'eau apportée par l'eau de dilution de l'eau oxygénée sous forme d'un courant contenant de l'eau, de l'ammoniac, de la cétone et du CO₂. Le courant obtenu à l'étape précédente est introduit dans une colonne de stripping, en présence d'au moins une silicone telle que définie ci-dessus, en tant qu'agent anti-mousse. La colonne de stripping de l'ammoniac est connue du document EP0518728, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description. L'utilisation de la silicone à cette étape du procédé permet également de stabiliser, de manière durable, la distillation de la colonne, sans générer des impuretés dans le circuit.

[0069] L'invention a également pour objet une utilisation d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane telle que définie ci-dessus, en tant qu'agent anti-mousse dans un procédé de préparation d'hydrate d'azine.

[0070] Selon un mode de réalisation, la silicone est introduite dans la colonne de distillation permettant l'hydrolyse d'une azine.

[0071] Selon un autre mode de réalisation, la silicone est introduite dans la colonne de stripping à l'ammoniac alimentée par un flux issu de l'étape de régénération de la solution de travail récupérée après l'étape de réaction de l'ammoniac, du peroxyde d'hydrogène et de la cétone pour former l'azine.

[0072] Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples

[0073] Série d'essais industriels

[0074] Exemple 1 comparatif

[0075] Un procédé tel que décrit dans l'exemple 1 du document WO 2020/229773 a été mis en œuvre pour la synthèse d'hydrate d'hydrazine, à partir de MEC azine. La colonne d'hydrolyse telle que décrite dans ce document a été utilisée, sans adjonction d'additifs pour un débit de 6000 kg/h d'hydrazine introduite et de 12000 kg d'eau.

[0076] Au bout de 5 jours, il a été observé un engorgement de la colonne et une instabilité de la distillation, ce qui oblige alors à réduire l'allure de production afin de récupérer un profil de température correct sur les plateaux.

[0077] Le pied de la colonne était à 180°C et la pression dans la colonne était de 9 bars absolu.

[0078] Exemple 2 comparatif

[0079] Un procédé tel que décrit dans l'exemple 1 du document WO 2020/229773 a été mis en œuvre pour la synthèse d'hydrate d'hydrazine, à partir de MEC azine.

La colonne d'hydrolyse telle que décrite dans ce document a été utilisée, avec ajout d'un dérivé éthoxylé de l'acide palmitique.

[0080] Au bout d'environ quinze jours de fonctionnement, la formation de dépôt sur les parois du bouilleur ainsi que dans d'autres parties du train de concentration de l'hydrate d'hydrazine ont été constatés. Après analyse, ce dépôt a été caractérisé comme de l'hydrazide palmitique.

[0081] Exemple 3 selon l'invention

[0082] Un procédé tel que décrit dans l'exemple 1 du document WO 2020/229773 a été mis en œuvre pour la synthèse d'hydrate d'hydrazine, à partir de MEC azine. La colonne d'hydrolyse telle que décrite dans ce document a été utilisée, avec ajout d'une silicone PDMS 100 cps de dénomination commerciale Xiameter PMX 200 Silicone Fluid 100 cps à un débit de 1 à 2 kg/h pour 6000 kg/h d'hydrazine introduite et 12000 kg d'eau. La colonne est restée en fonctionnement stable à ce régime sur une période supérieure à 2 mois.

[0083] Les résultats de ces 3 exemples figurent dans le tableau récapitulatif 1 ci-dessous.

	Additif	Durée de fonctionnement de la colonne d'hydrolyse
Ex 1 Comparatif	-	5 jours
Ex 2 Comparatif	Dérivé éthoxylé de l'acide palmitique	15 jours
Ex 3 Invention	PDMS 100cps	Supérieur à 2 mois

[0084] Ces résultats montrent que les silicones selon l'invention permettent de stabiliser la distillation de façon durable, sans contaminer le circuit du procédé par des produits de détérioration.

[0085] Série d'essais en laboratoire

[0086] L'effet anti-mousse des additifs a été testé en laboratoire.

[0087] 10g d'azine de la méthyléthylcétone issue de l'étape de purification par distillation de l'azine du procédé ont été placés dans 90mL d'eau au reflux à 95°C, sous un débit d'azote de 300mL/min. Le milieu réactionnel a généré une mousse. Quelques minutes ont été attendues le temps de stabiliser la hauteur de la mousse. Celle-ci s'est stabilisée à une hauteur de 4-5 cm au-dessus du niveau du liquide dans le réacteur.

[0088] Un agent anti-mousse a été ajouté au milieu réactionnel au moyen d'une pompe péristaltique, à un débit de 0.1g/min (préalablement étalonnée avec chaque composé antimousse évalué) via un tube fin qui permet l'introduction de l'antimousse à environ 1 goutte toutes les 10-15 secondes à ce débit.

[0089] La variation de la diminution de la hauteur de mousse (H) a été relevée pendant l'introduction de l'agent anti-mousse ($H_{\text{initial}} - H(t)$)/ H_{initial} .

[0090] Les résultats de ces exemples figurent dans le tableau récapitulatif 2 ci-dessous. Les exemples 4 à 8 sont selon l'invention et les exemples 9 et 10 sont comparatifs.

	Durée en minutes	1	2	3	4	5
	Quantité d'agent anti-mousse en gramme	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
		$\Delta H = (H_{\text{initial}} - H(t))/H_{\text{initial}}$				
Ex4	Silicone PDMS 100cps ¹	5%	10%	20%	60%	70%
Ex 5	Silicone PDMS 500cps avec 10% de silice ²	5%	10%	20%	60%	70%
Ex6	Silicone PDMS 1000cps ³	10%	20%	40%	50%	60%
Ex7	Silicone PDMS 10 000 cps ⁴	80%	90%	95%	95%	95%
Ex8	Silicone/silice en émulsion ⁵	80%	90%	95%	95%	95%
Ex9	Polyéther ⁶	-20%	33%	53%	66%	53%
Ex10	Polyéther ⁷	-55%	44%	55%	44%	55%

[0091] ¹ L'agent anti-mousse utilisé est une silicone de PDMS 100 cps. Il est commercialisé par la société Dow sous la dénomination commerciale Xiameter PMX 200 Silicone Fluid 100 cps.

[0092] ² L'agent anti-mousse utilisé est une silicone de PDMS de 500 cps comportant 10% en poids de silice. Il est commercialisé par la société Elkem sous la dénomination commerciale Silcolapse 411.

[0093] ³ L'agent anti-mousse utilisé est une silicone de PDMS 1000 cps. Il est commercialisé par la société Sigma-Aldrich sous la dénomination commerciale « Silicon oil » de viscosité 1000 cps.

[0094] ⁴ L'agent anti-mousse utilisé est une silicone de PDMS 10000 cps. Il est commercialisé par la société Sigma-Aldrich sous la dénomination commerciale « Silicon oil » de viscosité 10 000 cps.

[0095] ⁵ L'agent anti-mousse utilisé est une émulsion aqueuse à 10% en poids d'une silicone et à 10% en poids de silice. Elle est commercialisée par la société Elkem sous la dénomination commerciale Silcolapse RG12.

[0096] ⁶ L'agent anti-mousse utilisé est un polyéther EO/PO de masse 2000 g/mole à 10% de motif EO et de viscosité 350 cps. Il est commercialisé par la société BASF sous la dénomination commerciale Pluronic PE 6100.

[0097] ⁷ L'agent anti-mousse utilisé est un polyéther EO/PO de masse 3500

g/mole à 10% de motif EO et de viscosité 800 cps. Il est commercialisé par la société BASF sous la dénomination commerciale Pluronic PE 10100.

[0098] Concernant les exemples 9 et 10, lors de l'ajout de l'agent anti-mousse, dès les premières gouttes additionnées au milieu, un caractère moussant est observé avec une augmentation de la hauteur de mousse allant jusqu'à 55% dans le cas de l'exemple 9.

[0099] De plus, il est observé dans les exemples comparatifs 8 et 9, que le niveau de mousse n'est pas stabilisé. Il diminue, puis augmente.

[0100] Concernant les exemples selon l'invention, il est observé une forte diminution de la mousse.

[0101] Par conséquent, les silicones selon l'invention évitent la formation de mousse dès leur introduction dans la colonne à distiller. L'effet peut être qualifié d'immédiat.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de préparation d'hydrate d'hydrazine, comprenant une étape d'hydrolyse d'une azine dans une colonne de distillation en présence d'au moins une silicone de formule polydialkylsiloxane, polydiarylsiloxane ou polyalkyl-arylsiloxane.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la silicone est choisie parmi les polydiméthylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes et les polyéthylphénylsiloxanes

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la silicone présente une viscosité comprise entre 5 et 1 000 000 cSt, de préférence entre 50 et 100 000 cSt, et plus particulièrement entre 80 et 10 000 cSt à 25°C.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silicone est un polydiméthylsiloxane.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silicone se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silicone est introduite en tête de la colonne de distillation, avec l'eau introduite dans la colonne pour l'hydrolyse.

[Revendication 7] Procédé l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silicone est introduite en une teneur allant de 1 ppm à 5000 ppm en poids par rapport à l'azine, de préférence entre 5 ppm et 4000 ppm en poids par rapport à l'azine.

[Revendication 8] Procédé l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'azine est l'azine de la méthyléthylcétone ou l'azine de la diméthylcétone, de préférence l'azine est l'azine de la méthyléthylcétone.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce le procédé comprend :

- une étape de réaction de l'ammoniac, du peroxyde d'hydrogène et de la cétone en présence d'une solution comprenant au moins un activateur pour former une azine dans une solution de travail, préalablement à l'étape d'hydrolyse définie dans les revendications précédentes.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- séparation de l'azine de la solution de travail ;

- régénération de la solution de travail en la portant à au moins 130°C tout en éliminant l'eau de réaction et l'eau apportée par l'eau de dilution de l'eau oxygénée sous forme d'un courant contenant de l'eau, de l'ammoniac, de la cétone et du CO₂ ;

- passage du courant obtenu à l'étape précédente dans une colonne de stripping, en présence d'au moins une silicone telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5, en tant qu'agent anti-mousse.

[Revendication 11] Utilisation d'au moins une silicone telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5 en tant qu'agent anti-mousse dans un procédé de préparation d'hydrate d'azine.

[Revendication 12] Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la silicone est introduite dans la colonne de distillation permettant l'hydrolyse d'une azine.

[Revendication 13] Utilisation selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que la silicone est introduite dans une colonne de stripping de l'ammoniac alimentée par un flux issu de l'étape de régénération de la solution de travail récupérée après l'étape de réaction de l'ammoniac, du peroxyde d'hydrogène et de la cétone pour former l'azine.