



19	ES	21	457454	10	A 1
22	FECHA DE PRESENTACION 10-9-76				

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	75 27699		10-9-75		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO1B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE HIDRATO DE HIDRAZINA.

71	SOLICITANTE (S)
	PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	25 Boulevard de l'Amiral Bruix, 75116 Paris, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Jean-Pierre Schirmann; Jean Combroux y Serge, Yvon Delavarenne

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de soluciones acuosas concentradas de hidrato de hidrazina por hidrólisis de cetazinas poco solubles en agua.

5 En la preparación de la hidrazina según el procedimiento de RASCHIG, es bien conocido que se obtenga con un rendimiento que apenas pasa el 60%, soluciones que contienen de un 1 a un 2% en peso de hidrato de hidrazina y aproximadamente un 4% de cloruro de sodio. La concentración de estas
10 soluciones al igual que la separación de la sal, que permiten obtener soluciones concentradas comerciales, son operaciones costosas que pesan gravosamente sobre la economía del procedimiento.

15 En los procedimientos modernos de síntesis de la hidrazina, la oxidación del amoníaco se realiza en presencia de una cetona y conduce a unas cetazinas con unos rendimientos elevados con relación al agente de oxidación utilizado. Este puede ser hipoclorito de sosa, o también el peróxido de hidrógeno o los percompuestos que se derivan de
20 los mismos.

25 Estas cetazinas, en el caso de la acetona y de la metiletilacetona por ejemplo, proporcionan con el agua mezclas azeotrópicas cuyo punto de ebullición es inferior al del agua, lo cual permite una separación y una concentración más económicas de la hidrazina bajo esta forma combinada. Estas operaciones son aún más fáciles en el caso de la metiletilcetona o de la metilisobutilcetona, pues la escasa solubilidad de las azinas correspondientes en el agua permite una separación directa.

30 Sin embargo, la obtención de hidrato de hidrazina

1 a partir de cetazina requiere una hidrólisis que se realiza por lo general a temperatura elevada y bajo presión.

5 Es así como en las patentes francesas 1.315.348 y 1.506.943 se describen unos métodos de hidrólisis de soluciones acuosas de azinas y/o de hidrazonas correspondientes, que consisten en rectificar en continuo en una columna de destilación estas soluciones de azina bajo una presión de 1 a 50 barías, con una temperatura de base de 100° a 250°C. En cabeza de la columna se destila la cetona liberada, mientras que en la base se recoge una solución acuosa de hidrato de hidrazina.

15 Sin embargo, en estos métodos, la concentración de las soluciones acuosas de hidrato de hidrazina obtenidas es relativamente pequeña, por lo general inferior al 15% y lo más corriente del 10%.

20 La patente inglesa No. 1.211.547 describe un método que se aplica en la hidrólisis de las azinas cuya solubilidad en agua está limitada. Consiste en inyectar en una columna de destilación azina y agua por separado en una relación de peso que va de 1 a 4, a una presión de 2 a 25 barías y con una temperatura en la base de la columna entre los 150 y 200° C. Habida cuenta de la existencia de dos fases no miscibles en la columna, este método necesita, para llegar a un porcentaje de hidrólisis elevado, la utilización de una columna de destilación especial que comprende, a la altura de la inyección, varios platillos de alta duración para asegurar un tiempo de permanencia relativamente largo de los reactivos en la zona reaccional.

30 Sin embargo, la concentración de las soluciones de hidrato de hidrazina obtenidas por éste método no es prácti-

1 camente más elevada que en las otras patentes citadas anteriormente.

La Firma solicitante ha descubierto un procedimiento que permite eliminar estos inconvenientes.

5 El nuevo procedimiento, objeto de la invención, permite, de forma inesperada, realizar un porcentaje de hidrólisis prácticamente cuantitativo no obstante de utilizar una proporción de agua sensiblemente menor que de acuerdo con el estado de la técnica y no obstante de utilizar una columna
10 de fraccionamiento de tipo corriente que no lleva ningún dispositivo especial, y obtener una solución estable de hidrato de hidrazina sensiblemente más concentrada que según los métodos anteriores y directamente comercializable, con una concentración de por lo menos igual al 30% en peso y sobrepasando por lo general el 45% en peso, prácticamente sin aparición de productos secundarios, con un rendimiento en hidrazina sensiblemente cuantitativo y un consumo de energía con
15 relación al peso unitario de hidrato de hidrazina obtenido particularmente bajo.

20 El invento se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de soluciones acuosas concentradas de hidrato de hidrazina mediante hidrólisis de cetazinas poco solubles en agua y destilación a presión en una columna de destilación que permite el funcionamiento, con trasiego de
25 la o de las cetonas en cabeza y de la hidrazina en la base, en el cual se alimenta la columna con la o las cetazinas y agua en una relación molar agua/ázina comprendida entre 5 y 7,75, por lo menos igual a 5 y sinsobrepasar los 7,75. De acuerdo con el invento, se mantiene en el destilador una
30 temperatura comprendida entre 150 y 200°C, y más particular-

1 mente entre 175 y 190°C. En la columna se mantiene la pre-
sión correspondiente a la temperatura de ebullición definida
más arriba. Esta presión se encuentra por lo general compren-
5 dida entre 2 y 15 barías, más particularmente entre 7 y 12
barías.

El invento permite utilizar una columna de frac-
cionamiento de tipo corriente, es decir una columna de pla-
tillos o de llenado de estructura sencilla, y más particular-
mente que presente un diámetro constante y un número de pla-
10 tillos teóricos por unidad de altura de columna sensiblemente
uniforme en los distintos niveles de la columna. La colum-
na se alimenta preferentemente por su parte central.

Resulta favorable introducir azina y agua por sepa-
rado por la parte central de la columna, inyectándose pre-
15 ferentemente el agua por encima del nivel de alimentación de
la azina.

En cabeza de la columna de destilación se recoge
con un porcentaje de recuperación aproximado al 100% la ce-
tona liberada así como el agua que, teniendo en cuenta su
20 miscibilidad reducida, se separan rápidamente.

La Firma solicitante ha encontrado favorable reci-
clar directamente este agua de decantación en la columna a
la altura de la alimentación principal.

Se opera con un porcentaje de reflujo bajo general-
25 mente comprendido entre 0,1 y 5 y más particularmente entre
1 y 4. Este aspecto del invento, junto con las cantidades
mínimas de agua utilizadas, es evidentemente muy ventajoso
en el plano energético.

En el nuevo procedimiento las cetazinas poco solu-
30 bles en agua corresponden a unas cetonas que tienen de 4 a 8

1 átomos de carbono y más particularmente la metiletilcetona
y la metilisobutilcetona.

5 El ejemplo siguiente en el cual las partes y los
porcentajes se expresan en peso ilustra de forma no limitati
va el alcance de la presente solicitud.

EJEMPLO 1

10 En una columna de destilación de una altura de 2,5
m y con un diámetro de 20 mm, provista de anillos RASCHIG,
se alimenta de forma continua con 28 g/h de azina de la
metiletilcetona (0,2 moles) y 25,2 g/h de agua (1,4 moles).
La columna se mantiene bajo una presión de 8 barías y fun-
ciona a reflujo de 0,5. En cabeza se establece una tempera-
tura de 150-151°C mientras que el destilador de la columna
es de 180°C.

15 De la base de la columna se extrae de forma continua
20,5 g/h de solución acuosa de hidrato de hidrazina conteniend
do 9,95 g de hidrato de hidrazina (0,199 moles) 10,55 g de
agua (0,51 moles) y unos vestigios de compuestos carbonila-
dos, lo cual corresponde a un contenido en hidrato de hidra-
zina del 48,5%.

20 En cabeza de la columna, se recogen 28,7 g/h de
metiletilcetona (0,39 moles) y 4 g/h de agua (0,22 moles).

EJEMPLO 2

25 En el destilador de una columna de acero inoxidable
con un diámetro de 20 mm y una altura de 2,5 m, llena de
anillos RASCHIG de vidrio con un diámetro de 6 mm, se colocan
140 g de una solución de hidrato de hidrazina al 36% en peso
y se lleva a ebullición a una presión de 9 barías absolutas.
Se inyecta entonces de forma continua 31,2 g/h de una solu-
30 ción de azina de la metiletilcetona con una concentración

1 del 89,7% en azina y un 7% de metiletilcetona, así como
24,5 g/h de agua. En cabeza de la columna se establece una
temperatura de 150°C y se lleva poco a poco el reflujo al
porcentaje de 2.

5 Se trasiega de forma continua del destilador, a
razón de 22 g/h, una solución de hidrato de hidrazina con
una concentración del 44,7% en peso de hidrato de hidrazina.

10 En cabeza de la columna se recogen 32,6 g/h de so-
lución acuosa de metiletilcetona con una concentración del
88% en peso.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Procedimiento continuo para la preparación de so-
luciones acuosas concentradas de hidrato de hidrazina a partir
de cetazinas poco solubles en agua mediante hidrólisis y des-
tilación a presión en una columna de destilación, caracteri-
zado porque se alimenta la columna con la o las cetazinas y
el agua en una relación molar agua/azina comprendida entre
20 5 y 7,75.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se mantiene en la base de la columna una tem-
peratura comprendida entre 150 y 200°C, y más particularmen-
te entre 175 y 190°C.

25 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una colum-
na de fraccionamiento de tipo corriente.

30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque se introduce azina y
agua por separado en la parte central de la columna, inyectán

M
30

1 dose preferentemente el agua por encima del nivel de alimen-
tación de la azina.

5 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 4, caracterizado porque se opera con un por-
centaje de reflujo pequeño generalmente comprendido entre
0,1 y 5 y más particularmente entre 1 y 2.

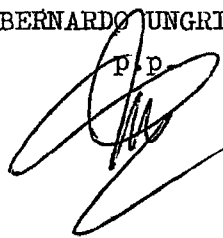
10 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 5, caracterizado porque las cetazinas poco so-
lubles en agua corresponden a unas cetonas que tienen de 4
a 8 átomos de carbono, y más particularmente la metiletilce-
tona y la metilisobutilcetona.

15 7. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES
ACUOSAS CONCENTRADAS DE HIDRATO DE HIDRAZINA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva, que consta de ocho páginas me-
canografiadas.

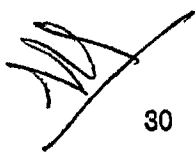
Madrid, 10 de septiembre 1976

BERNARDO UNGRIA

p. p.


20

25


30