



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105330545 B

(45)授权公告日 2018.05.08

(21)申请号 201510895724.1

CN 102659556 A, 2012.09.12,

(22)申请日 2015.12.05

马荣萱等.四氯化锡催化合成草酸二丁酯的研究.《化学工程师》.2004,(第11期),

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105330545 A

审查员 白帆

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 山东汇海医药化工有限公司

地址 257200 山东省东营市河口区经济技术开发区

(72)发明人 李保铃 孙成斌 王乐强 郭刚

姜福元

(51)Int.Cl.

C07C 69/36(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 103553915 A, 2014.02.05,

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

以氯化锡为催化剂回收三嗪环合母液渣子中草酸的方法

(57)摘要

本发明涉及一种以氯化锡为催化剂回收三嗪环合母液渣子中草酸的方法,按常规方法用水处理三嗪环合母液固体渣子得到草酸钠,向氯化氢乙醇溶液中加入上述草酸钠、催化剂,在密闭环境中升温回流2-3h;反应结束后降至室温,过滤得氯化钠固体及草酸乙醇溶液;氯化钠固体用乙醇淋洗,淋洗液套用于氯化氢乙醇溶液制备中;草酸乙醇溶液加入脱水剂,升温回流分水至无水相分出,将脱水剂蒸出,余料于-0.08~-0.1MPa减压蒸馏收集92-106℃馏分得草酸二乙酯。本工艺制备氯化氢乙醇溶液成本低,用氯化锡做催化剂,草酸反应收率高,达到99%。副产物只有一种氯化钠,反应过程中无其它废料产生,安全环保。

1. 以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

1) 按常规方法用水处理三嗪环环合母液固体渣子得到草酸钠, 向氯化氢乙醇溶液中加入上述草酸钠、催化剂氯化锡, 在密闭环境中升温回流2-3h; 氯化氢乙醇溶液的含量为30-36%, 氯化氢乙醇溶液与草酸钠的质量比为2-3:1; 氯化锡的用量为草酸钠质量的0.01-1%;

2) 反应结束后降至室温, 过滤得氯化钠固体及草酸乙醇溶液;

3) 氯化钠固体用乙醇淋洗, 淋洗液套用于氯化氢乙醇溶液制备中;

4) 草酸乙醇溶液加入脱水剂, 升温回流分水至无水相分出, 将脱水剂蒸出, 余料于-0.08~-0.1MPa减压蒸馏收集92-106℃馏分得草酸二乙酯。

2. 根据权利要求1所述的以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法, 其特征在于, 所述步骤1) 中氯化氢乙醇溶液与草酸钠的质量比为2.2:1。

3. 根据权利要求1所述的以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法, 其特征在于, 所述步骤1) 中氯化锡的用量为草酸钠质量的0.5%。

4. 根据权利要求1所述的以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法, 其特征在于, 所述步骤4) 中脱水剂为环己烷或苯, 脱水剂的体积(ml): 草酸钠质量(g) = 1:1~1.2。

以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工中间产物回收领域,具体涉及一种以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法。

背景技术

[0002] 三嗪环是一种医药中间体,以它为原料合成的头孢三嗪是广谱、长效的第三代注射用头孢菌属类抗生素。

[0003] 三嗪环环合母液中,主要成分为甲醇、乙醇、大量有机盐,通过蒸馏等工序把甲、乙醇溶剂回收后,大量有机盐成了固体废料。固体废料主要成分是乙酸钠、草酸钠等,还有少量的溶剂如甲醇、水等残留。目前,这种固体废料没有合适方法进行处理或回收利用,只能按危险废料进行处理,处理费用高,达到4000元/吨;随着环保形势日益严峻,作为危险废料处理,对公司来说也存在着很大环保风险。

[0004] 首先对固体废料进行分离为醋酸钠及草酸钠,醋酸钠通过富集可以结晶回收,容易处理,草酸钠转化为草酸,进一步合成制备三嗪环的一种原料草酸二乙酯是一个非常好的途径。

[0005] 目前国内外从草酸钠到草酸二乙酯分两种工艺:一、先把草酸钠制备成草酸,再用草酸合成草酸二乙酯;二、直接用草酸钠在溶剂中酸化成草酸二乙酯。工艺一:在制备草酸过程中,无论是铅化法还是钙化法,生产过程中产生大量废水、废渣,钠离子转化成硫酸钠溶液利用及回收困难;所以优选工艺二。

[0006] CN 102659584A公开以草酸钠、乙醇在发烟硫酸(三氧化硫的硫酸溶液),或者加入三氧化硫液体与二甲醚气体或者二乙醚气体进行反应,用乙醇溶解分液分离,得到草酸二乙酯,草酸二乙酯水解得到草酸,收率95%。该方法中加入物料发烟硫酸(三氧化硫的硫酸溶液),或者加入三氧化硫液体与二甲醚气体或者二乙醚气体,物料危险较大,对设备腐蚀严重,物料种类多且价格较贵,因此造成副产盐量较大,收率低,生产成本高等问题。

[0007] CN 102659556A公开以草酸钠、乙醇在正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、多聚磷酸或五氧化磷中进行反应,用乙醇溶解分液分离,得到草酸二乙酯收率在95%。该方法存在同CN102659584A一样的缺点。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术中普遍存在的物料危险、收率低、生产成本低、酸度不达标等问题,而提供一种以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:以氯化锡为催化剂回收三嗪环环合母液渣子中草酸的方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 按常规方法用水处理三嗪环环合母液固体渣子得到草酸钠,向氯化氢乙醇溶液中加入上述草酸钠、催化剂,在密闭环境中升温回流2-3h;

[0011] 2) 反应结束后降至室温,过滤得氯化钠固体及草酸乙醇溶液;

- [0012] 3) 氯化钠固体用乙醇淋洗,淋洗液套用于氯化氢乙醇溶液制备中;
- [0013] 4) 草酸乙醇溶液加入脱水剂,升温回流分水至无水相分出,将脱水剂蒸出,余料于-0.08~-0.1MPa减压蒸馏收集92-106℃馏分得草酸二乙酯。
- [0014] 具体地,所述步骤1)中氯化氢乙醇溶液的含量为30-36%,氯化氢乙醇溶液与草酸钠的质量比为2-3:1,优选为2.2:1。
- [0015] 具体地,所述步骤1)中催化剂为氯化锡,催化剂的用量为草酸钠质量的0.01-1%,优选为0.5%。
- [0016] 具体地,所述步骤4)中脱水剂为环己烷或苯,脱水剂的体积(m1):草酸钠质量(g)=0.83-1:1。
- [0017] 本发明具有以下有益效果:
- [0018] 1、物料为自制氯化氢乙醇溶液,乙醇为制备草酸二乙酯的原料,可以计算到草酸二乙酯成本中,因此只有氯化氢一种物料,氯化氢为一种成熟市场产品,价格在2000左右,制备氯化氢乙醇溶液成本较低。
- [0019] 2、用氯化锡做催化剂,草酸反应收率高,达到99%。
- [0020] 3、副产物只有一种氯化钠,反应过程中无其它废料产生,安全环保。

具体实施方式

[0021] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案做进一步描述,但是本发明的保护范围并不限于这些实施例。凡是不背离本发明构思的改变或等同替代均包括在本发明的保护范围之内。

[0022] 实施例1

[0023] 向1L高压釜中加入35%氯化氢乙醇溶液330g,加入处理后得到草酸钠150g,氯化锡0.75g,升温至回流,保温3h,反应毕,降至室温,排压后将物料转移至装有搅拌及分水设施1000ml四口瓶中,加入124.5ml苯,升温回流分水,至分水器无水相分出,升温将苯蒸出,余料减压收集92-106℃馏分,得161.7g草酸二乙酯,纯度99.55%,收率99.02%;氯化钠131.3g,含量98.83%可以外卖。

[0024] 实施例2

[0025] 向1L高压釜中加入30%氯化氢乙醇溶液360g,加入处理后得到草酸钠150g,氯化锡0.5g,升温至回流,保温2h,反应毕,降至室温,排压后将物料转移至装有搅拌机分水设施1000ml四口瓶中,加入150ml苯,升温回流分水,至分水器无水相分出,升温将苯蒸出,余料减压收集92-106℃馏分,得160.6g草酸二乙酯,纯度99.62%,收率98.26%,氯化钠132.4g,含量98.92%可以外卖。

[0026] 实施例3

[0027] 向1L高压釜中加入36%氯化氢乙醇溶液300g,加入处理后得到草酸钠150g,氯化锡0.015g,升温回流,保温3h,反应毕,降至室温,排压后将物料转移至装有搅拌机分水设施1000ml四口瓶中,加入140ml苯,升温回流分水,至分水器无水分出,升温将苯蒸出,余料减压收集92-106℃馏分,得161.9g草酸二乙酯,纯度99.42%,收率99.06%,氯化钠131.6g,含量98.73%可以外卖。

[0028] 实施例4

[0029] 向1L高压釜中加入35%氯化氢乙醇溶液450g,加入处理后得到草酸钠150g,氯化锡1.5g,升温至回流,保温2h,反应毕,降至室温,排压后将物料转移至装有搅拌及分水设施1000ml四口瓶中,加入140ml环己烷,升温回流分水,至分水器无水相分出,升温将环己烷蒸出,余料减压收集92-106℃馏分,得161.5g草酸二乙酯,纯度99.59%,收率99.03%;氯化钠132.5g,含量98.85%可以外卖。