(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108358813 A
(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201810137226.4

(22)申请日 2018.02.10

(71)申请人 李博强
地址 408099 重庆市涪陵区兴华中路48号12-5

(72)发明人 李博强

(51)Int.Cl.
C07C 241/04(2006.01)
C07C 243/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种合成己二酸二酰肼的方法

(57)摘要

本发明提供了一种合成己二酸二酰肼的方法，该方法是以己二酸和水合肼为原料，用Hβ型固体酸分子筛作催化剂，在一定温度下进行酰肼化反应得到己二酸二酰肼。在反应体系中保持水合肼过量，并将反应生成的水从反应体系中不断分离出去，有效地促进了酰肼化反应的进行，缩短了反应时间，提高了反应收率。与现有技术相比，本发明方法工艺简单，反应收率高，催化剂可回收重复使用，省去了酯化反应，缩短了工艺步骤，降低了生产成本，减少了废弃物的排放，是一种绿色环保型生产工艺。

CN 108358813 A

1.一种合成己二酸二酰肼的方法，其特征在于包括如下步骤：将己二酸、水合肼和Hβ型固体酸分子筛放入带有精馏塔的反应釜中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏塔后，在塔顶温度98℃～100℃采出水蒸气，在回流温度下反应4～6小时，当精馏塔顶无冷凝水流出后反应结束，采用减压蒸馏将剩余的水合肼蒸出回收，水合肼全部蒸出后加入适量纯水将反应釜内的固体物质充分溶解，然后过滤回收Hβ型固体酸分子筛催化剂，将滤液减压蒸发浓缩除去水分后得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品；上述步骤中，己二酸和水合肼的质量比为1∶1～1.5，Hβ型固体酸分子筛的用量为己二酸质量的10%～20%，水合肼的含量为80%～100%。

一种合成己二酸二酰肼的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域，具体涉及一种合成己二酸二酰肼的方法。

背景技术

[0002] 己二酸二酰肼(ADH)，白色结晶固体，易溶于水，具有对称的分子结构，是双功能团化合物。ADH是一种良好的交联剂，可与羰基交联，较为典型的有与透明质酸交联应用于医药学，与双丙酮丙烯酰胺交联应用于水性树脂等。随着环境法规对涂料中挥发性有机物质的限制越来越严格，近年来，国内外学者对水性涂料进行了大量研究，相关产品得到快速发展，并且在许多应用领域中，已经全部或者部分替代传统意义上的溶剂型涂料可以预期，随着人们生活质量提高以及行业技术进步，水性涂料的生产成本会不断降低，发展前景非常广阔。

[0003] 目前，己二酸二酰肼的合成方法主要有两种，即一步法和两步法。一步法是采用己二酸和水合肼直接进行酰肼化反应生成ADH：将己二酸和水合肼在加热条件下回流反应一段时间，然后冷却结晶，经过滤、洗涤、干燥以及重结晶后得到固体ADH，此方法简单，易于操作，但收率较低，不超过65%；两步法是指酯化反应和肼解化反应：第一步酯化反应得到己二酸二甲/乙酯，第二步肼解反应由酯和水合肼反应生成ADH。两步法与一步法相比虽然在收率上有所提高，但需要先将己二酸与甲醇/乙醇进行酯化反应，这就增多了反应步骤，增加了生产成本，此外，由于酯化反应使用浓硫酸作催化剂，会产生大量酸性有机废水，用碱中和处理后废水中的盐含量和COD含量都很高，废水处理难度大、处理费用高，由于废弃物排放量大，易造成环境污染。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术存在的上述缺点，本发明提供了一种工艺简单、反应收率高、废弃物排放少、生产成本低、绿色环保的合成己二酸二酰肼的新方法。

[0005] 本发明采用的技术方案是：将己二酸和水合肼在催化剂作用下并在一定温度下进行酰肼化反应得到己二酸二酰肼，反应体系中保持水合肼过量，并将反应生成的水从反应体系中不断分离出去(以促使反应平衡向正方向移动，缩短反应时间、提高反应收率)，反应结束后采用减压蒸馏将过量的水合肼蒸出回收，剩下的固体物质用纯水溶解后过滤回收催化剂，滤液经减压蒸发浓缩除去水分后得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品。上述酰肼化反应所用催化剂为Hβ型固体酸分子筛(粒径为1～2mm)，该分子筛催化剂经再生处理后可重复使用。

[0006] 本发明方法具体的工艺步骤如下：将己二酸、水合肼和Hβ型固体酸分子筛催化剂放入带有精馏塔的反应釜中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏塔后，在塔顶温度98℃～100℃采出水蒸气，在回流温度下反应4～6小时，当精馏塔顶无冷凝水流出后反应结束，采用减压蒸馏将剩余的水合肼蒸出回收，水合肼全部蒸出后加入适量纯水将反应釜内的固体物质充分溶解，然后过滤回收Hβ型固体酸分子筛催化剂，将滤液减压蒸发浓缩除

去水分后得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品。

[0007] 上述步骤中，己二酸和水合肼的质量比为1∶1～1.5，Hβ型固体酸分子筛的用量为己二酸质量的10%～20%，水合肼的含量为80%～100%。

[0008] 与现有技术相比，本发明的有益效果及优点如下：本发明以己二酸和水合肼为原料，用Hβ型固体酸分子筛作催化剂，一步法合成己二酸二酰肼，工艺简单，反应收率高(以己二酸计收率在95%以上)，催化剂可回收重复使用，省去了酯化反应，缩短了工艺步骤，降低了生产成本，减少了废弃物的排放，是一种绿色环保型生产工艺。

具体实施方式

[0009] 实施例1

将己二酸150g、含量为80%的水合肼200g和Hβ型固体酸分子筛15g放入带有搅拌、温度计、精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度98℃～100℃采出水蒸气，在回流温度下反应4～6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼蒸出回收，水合肼全部蒸出后加入适量纯水将烧瓶内的固体物质充分溶解，然后将溶液倒出、抽滤回收Hβ型固体酸分子筛催化剂，滤液转入蒸馏瓶中减压蒸发浓缩除去水分得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品170.5g。

[0010] 实施例2

将己二酸150g、含量为90%的水合肼210g和Hβ型固体酸分子筛22g放入带有搅拌、温度计、精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度98℃～100℃采出水蒸气，在回流温度下反应4～6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼蒸出回收，水合肼全部蒸出后加入适量纯水将烧瓶内的固体物质充分溶解，然后将溶液倒出、抽滤回收Hβ型固体酸分子筛催化剂，滤液转入蒸馏瓶中减压蒸发浓缩除去水分得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品172.6g。

[0011] 实施例3

将己二酸150g、含量为98%的水合肼228g和Hβ型固体酸分子筛30g放入带有搅拌、温度计、精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度98℃～100℃采出水蒸气，在回流温度下反应4～6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼蒸出回收，水合肼全部蒸出后加入适量纯水将烧瓶内的固体物质充分溶解，然后将溶液倒出、抽滤回收Hβ型固体酸分子筛催化剂，滤液转入蒸馏瓶中减压蒸发浓缩除去水分得到己二酸二酰肼粗品，再用无水乙醇洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品174.2g。