



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107056646 A

(43)申请公布日 2017. 08. 18

(21)申请号 201710183178.8

(22)申请日 2017.03.24

(71)申请人 李亚杉

地址 408099 重庆市涪陵区兴华中路48号
雅致苑公寓12-5

(72)发明人 李亚杉

(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

一种己二酸二酰肼的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种己二酸二酰肼的合成方法,该方法以己二酸和水合肼为原料,使用复合催化剂,一步法合成己二酸二酰肼,在反应过程中通过蒸馏将反应体系中的水分不断脱除,有效地促进了肼化反应的进行、提高了反应收率,以己二酸计反应收率在90%以上,后处理简单,产品杂质少纯度高,催化剂可回收循环使用,反应过程无副产物及废水产生,反应时间短,能耗低,环境污染小,是一种绿色环保型生产工艺。

1. 一种己二酸二酰肼的合成方法, 其特征在于包括如下步骤: 将己二酸和水合肼放入反应釜中, 开启搅拌, 待己二酸溶解后放入催化剂, 将溶液加热升温至沸腾, 将蒸汽引入精馏塔中进行精馏, 塔顶温度控制在 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$, 在回流比 $R=1\sim 10$ 情况下采出水分, 将含有水合肼的塔釜液流回反应釜中继续反应; 加热反应 $3\sim 5\text{h}$, 当塔顶没有冷凝水流出后, 将蒸汽引入冷凝器, 回收反应釜内过量的水合肼, 水合肼回收完毕后停止加热, 将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂, 将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品, 经洗涤、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摩尔比为 $1:2\sim 4$, 催化剂的用量为己二酸质量的 $6\%\sim 20\%$, 所述的催化剂为 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂 $[n(\text{ZnO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2:1]$ 。

一种己二酸二酰肼的合成方法

技术领域

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

背景技术

[0002] 己二酸二酰肼(ADH),白色结晶固体,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,随着人们的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。

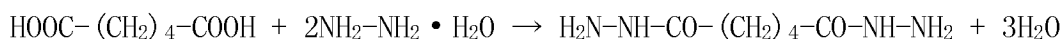
[0003] 己二酸二酰肼的合成方法主要有两种,即一步法和两步法。一步法是采用己二酸和水合肼直接反应生成ADH:将己二酸和水合肼在加热条件下回流反应一段时间,然后冷却结晶,经过滤、洗涤、干燥以及重结晶后得到固体ADH,此方法简单,易于操作,但收率较低,不超过65%。两步法是指酯化反应和酰肼化反应:第一步酯化反应合成己二酸二甲/乙酯,第二步酰肼化反应由酯和水合肼反应生成ADH,在第一步酯化反应中,大多采用浓硫酸做催化剂,存在腐蚀性强、会产生大量盐含量高的有机废水、环境危害大、副反应杂质多等问题。环境友好型催化剂如固体酸、杂多酸以及金属化合物等,虽然受到越来越多的关注,但普遍存在成本较高、合成工艺繁琐等弊端,较适宜于实验室规模的研究开发,在实际生产应用中还有许多问题需要解决。

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、收率高、副产物及废水量少、产品纯度高、生产成本低、绿色环保的己二酸二酰肼合成新方法。

[0005] 本发明采用的技术方案是:将己二酸、水合肼和催化剂在一定温度下反应合成己二酸二酰肼,在反应过程中通过蒸馏将反应体系中的水分不断脱除,有效地促进了肼化反应的进行、提高了反应收率。具体的工艺步骤如下:将己二酸和水合肼放入反应釜中,开启搅拌,待己二酸溶解后放入催化剂,将溶液加热升温至沸腾,将蒸汽引入精馏塔中进行精馏,塔顶温度控制在95~100℃,在回流比R=1~10情况下采出水分,将含有水合肼的塔釜液流回反应釜中继续反应;加热反应3~5h,当塔顶没有冷凝水流出后,将蒸汽引入冷凝器,回收反应釜内过量的水合肼,水合肼回收完毕后停止加热,将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂,将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品,经洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品。

[0006] 上述技术方案中,己二酸和水合肼的摩尔比为1:2~4,催化剂的用量为己二酸质量的6%~20%,所述的催化剂为ZnO/Al₂O₃复合催化剂[n(ZnO):n(Al₂O₃)=2:1],其反应方程式如下:



与现有技术相比,本发明具有如下优点:

本发明以己二酸和水合肼为原料,使用复合催化剂,一步法合成己二酸二酰肼,反应收率高(以己二酸计收率在90%以上),后处理简单,产品杂质少纯度高,催化剂可回收循环使用,反应过程无副产物及废水产生,反应时间短,能耗低,环境污染小,是一种绿色环保型生产工艺。

具体实施方式

[0007] 实施例1

将己二酸146g和浓度为80%的水合肼180g放入带有搅拌、温度计、分馏柱及冷凝器的四口烧瓶中,开启搅拌,待己二酸溶解后放入 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂15g,关闭冷凝器,开启分馏柱,将溶液加热升温至沸腾,将分馏柱柱顶温度控制在 $95\sim 100^\circ\text{C}$,在回流比 $R=1\sim 10$ 情况下采出冷凝水;加热反应 $3\sim 5\text{h}$,当柱顶没有冷凝水流出后,关闭分馏柱,开启冷凝器,回收过量的水合肼,水合肼回收完毕后停止加热,将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂,将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品,经洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品158.5g。

[0008] 实施例2

将己二酸146g和浓度为60%的水合肼265g放入带有搅拌、温度计、分馏柱及冷凝器的四口烧瓶中,开启搅拌,待己二酸溶解后放入 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂22g,关闭冷凝器,开启分馏柱,将溶液加热升温至沸腾,将分馏柱柱顶温度控制在 $95\sim 100^\circ\text{C}$,在回流比 $R=1\sim 10$ 情况下采出冷凝水;加热反应 $3\sim 5\text{h}$,当柱顶没有冷凝水流出后,关闭分馏柱,开启冷凝器,回收过量的水合肼,水合肼回收完毕后停止加热,将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂,将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品,经洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品162.1g。

[0009] 实施例3

将己二酸146g和浓度为70%的水合肼243g放入带有搅拌、温度计、分馏柱及冷凝器的四口烧瓶中,开启搅拌,待己二酸溶解后放入实施例2中回收的 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂,关闭冷凝器,开启分馏柱,将溶液加热升温至沸腾,将分馏柱柱顶温度控制在 $95\sim 100^\circ\text{C}$,在回流比 $R=1\sim 10$ 情况下采出冷凝水;加热反应 $3\sim 5\text{h}$,当柱顶没有冷凝水流出后,关闭分馏柱,开启冷凝器,回收过量的水合肼,水合肼回收完毕后停止加热,将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂,将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品,经洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品161.5g。

[0010] 实施例4

将己二酸146g和浓度为80%的水合肼238g放入带有搅拌、温度计、分馏柱及冷凝器的四口烧瓶中,开启搅拌,待己二酸溶解后放入 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂26g,关闭冷凝器,开启分馏柱,将溶液加热升温至沸腾,将分馏柱柱顶温度控制在 $95\sim 100^\circ\text{C}$,在回流比 $R=1\sim 10$ 情况下采出冷凝水;加热反应 $3\sim 5\text{h}$,当柱顶没有冷凝水流出后,关闭分馏柱,开启冷凝器,回收过量的水合肼,水合肼回收完毕后停止加热,将反应釜内的固体物质用水溶解、过滤回收催化剂,将滤液负压蒸发浓缩后得到己二酸二酰肼粗品,经洗涤、干燥后得到己二酸二酰肼成品165.3g。