



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105130849 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510651505. 9

(22) 申请日 2015. 10. 10

(71) 申请人 杭州海虹精细化工有限公司

地址 311113 浙江省杭州市余杭区良渚街道
大陆七贤桥村海虹新材料科技园

(72) 发明人 陈海贤 董梅 倪彬鑫

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 陈继亮

(51) Int. Cl.

C07C 281/20(2006. 01)

C01C 1/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺，首先采用酮连氮水解为水合肼，水解工艺可以为部分无酸水解和加盐酸水解相结合；也可以为酮连氮中直接加入盐酸溶液生成盐酸肼。水解后的产物加尿素进行反应生成联二脲和氯化铵，联二脲再采用氯气氧化生成 ADC 发泡剂，氧化产生的盐酸经还原后返回至前面的水解工艺。该发明的创新点在于：氯气氧化联二脲所产生的盐酸直接用于酮连氮与尿素的反应，这样可实现反应的物料循环，同时避免了酮连氮法和氯气法的缺点，将两种方法融合，提高了反应速度，同时废酸又能得到利用，可以有效提高 ADC 发泡剂的得率及品质。

1. 一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺,其特征在于:该工艺包括以下几个步骤:

- a. 酮连氮加入三口烧瓶中,并加入盐酸溶液,使得混合溶液的酸度在 8% -15% ;
- b. 溶液加热至 40-60 °C,三口烧瓶上部连接真空泵,控制体系的真空度在 0.01-0.1Mpa,持续搅拌至体系中有固体析出;
- c. 按照酮连氮与尿素摩尔比 1:2.05-2.1 的比例,将称量好的尿素固体或者尿素水溶液加入三口烧瓶中,去除真空泵,快速加热至 110-125°C,持续反应 6-8h ;
- d. 反应结束,将固体进行过滤洗涤干燥,计算得率,滤液采用常规方法制备氯化铵;
- e. 固体联二脲采用氯气法氧化制备 ADC 发泡剂;
- f. 待氧化完毕,将物料进行过滤洗涤干燥,固体即为 ADC 发泡剂,滤液经还原处理后,返回步骤 a 中作为原料使用。

2. 根据权利要求 1 所述的以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺,其特征在于:步骤 a 中所使用的酮连氮为丙酮连氮、丁酮连氮或其他有机酮氮化合物中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺,其特征在于:步骤 b 中真空抽走的气体为酮,经过冷凝进行回收,返回到制备酮连氮的反应中进行循环利用。

4. 根据权利要求 1 所述的以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺,其特征在于:步骤 a 和步骤 b 中不加盐酸,直接酮连氮在水中进行水解,待水解率达到 70%时,再加入盐酸进行有酸水解。

一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及 ADC 发泡剂领域,具体涉及一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺。

背景技术

[0002] ADC 发泡剂(偶氮二甲酰胺)是泡沫制品中用量最大、用途最广的通用型发泡剂。由于它的分解产物具有无毒、无味、不变色和无污染等优点,广泛用于聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、ABS 树脂和 EVA 等塑料制品、橡胶制品中。

[0003] ADC 发泡剂是采用水合肼和尿素缩合成联二脲,然后再进行氧化得到的。水合肼的生产方法有拉西法、尿素法、酮连氮法、双氧水法、空气氧化法。

[0004] 拉西法环境污染严重,设备投资大,产品收率低,在国外已经基本上被淘汰。

[0005] 尿素法是采用尿素和次氯酸钠在碱性条件下进行反应生成水合肼,该方法能耗和物耗高,生产的粗肼中含有大量的氯化钠、碳酸钠及氢氧化钠等杂质,工艺上无法彻底分离,环保压力比较大。水合肼溶液在酸性条件下和尿素缩合生产联二脲,副产物为铵盐。联二脲采用氯气氧化生产 ADC 发泡剂,采用气液固三相反应体系,虽然氯气氧化存在原料易得、控制方便等诸多优点,但也存在缺点,例如副产盐酸较难利用等缺点。

[0006] 酮连氮法明显优于尿素法,其合成收率接近理论值,能耗约为尿素法的 1/3。但是目前酮连氮法要先水解成水合肼,副产铵盐和酮,然后再去合成联二脲,由于反应时间较长,后续还需要蒸氨、蒸酮和提浓水合肼到 80%,这个过程需要消耗大量的蒸汽,因此成本也很高,并且该方法对设备要求较高。

发明内容

[0007] 本发明的目的正是为了克服上述技术的不足,而提供一种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺。该工艺首先采用酮连氮水解为水合肼,水解工艺可以为部分无酸水解和加盐酸水解相结合;也可以为酮连氮中直接加入盐酸溶液生成盐酸肼。水解后的产物加尿素进行反应生成联二脲和氯化铵,联二脲再采用氯气氧化生成 ADC 发泡剂,氧化产生的盐酸经还原后返回至前面的水解工艺。该发明的创新点在于:氯气氧化联二脲所产生的盐酸直接用于酮连氮与尿素的反应,这样可实现反应的物料循环,同时避免了酮连氮法和氯气法的缺点,将两种方法融合,提高了反应速度,同时废酸又能得到利用,可以有效提高 ADC 发泡剂的得率及品质。

[0008] 本发明的目的是通过如下技术方案来完成的。这种以酮连氮为原料联合制备 ADC 发泡剂和氯化铵的绿色环保工艺,该工艺包括以下几个步骤:

[0009] a. 酮连氮加入三口烧瓶中,并加入盐酸溶液,使得混合溶液的酸度在 8% -15% ;

[0010] b. 溶液加热至 40-60℃,三口烧瓶上部连接真空泵,控制体系的真空度在 0.01-0.1Mpa,持续搅拌至体系中有固体析出;

[0011] c. 按照酮连氮与尿素摩尔比 1:(2.05-2.1) 的比例,将称量好的尿素固体或者尿素水溶液加入三口烧瓶中,去除真空泵,快速加热至 110-125℃,持续反应 6-8h;

[0012] d. 反应结束,将固体进行过滤洗涤干燥,计算得率,滤液采用常规方法制备氯化铵。

[0013] e. 固体联二脲采用氯气法氧化制备 ADC 发泡剂。

[0014] f. 待氧化完毕,将物料进行过滤洗涤干燥,固体即为 ADC 发泡剂,滤液经还原处理后,返回步骤 a 中作为原料使用。

[0015] 本发明的方法,步骤 a 中所使用的酮连氮可以为丙酮连氮、丁酮连氮或其他酮氮化合物中的任意一种。

[0016] 本发明的方法,步骤 b 中真空抽走的气体为酮,要经过冷凝进行回收,返回到制备酮连氮的反应中进行循环利用。

[0017] 本发明的方法,步骤 a 和步骤 b 中不加盐酸,直接酮连氮在水中进行水解,待水解率达到 70%时,再加入盐酸进行有酸水解。

[0018] 本发明的有益效果为:本发明将酮连氮法和氯气氧化法有机结合,采用酮连氮水解成水合脲或盐酸脲工艺。无酸和有酸水解工艺是首先将酮连氮加水水解至 70%,然后加入盐酸进行水解。有酸水解是采用酮连氮直接与盐酸水解反应生成盐酸脲。然后和尿素反应合成联二脲,反应中采用真空泵控制真空度抽走酮进行循环利用,联二脲氧化采用氯气,废酸经过还原处理后返回到酮连氮与尿素的反应中进行循环使用,这样既可以降低酮连氮和尿素反应的成本,同时也使得氯气法氧化的废酸得到利用,副产的氯化铵可以作为商品出售,该工艺整体上实现了零排放。

具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步阐述,实施例将帮助更好地理解本发明,但本发明并不仅仅局限于下述实施例。

[0020] 实施例 1

[0021] (1) 在 500ml 的三口烧瓶内加入丙酮连氮 22.434g,磁力搅拌,缓慢加入 15% 盐酸溶液 146g,保持体系中的酸度在 13%。

[0022] (2) 打开加热仪器,在 40℃ 下,保持三口烧瓶内一定的负压 (0.08MPa),反应时间约为 6.5h。

[0023] (3) 反应结束后溶液呈现强酸性,在三口烧瓶中加入 24.7g 尿素,同时补加一定量的水和酸至溶液 pH 为强酸性,开启搅拌,反应温度为 110℃,反应时间 6h。

[0024] (4) 在反应过程中补加盐酸保证溶液的 pH 值为强酸性。

[0025] (5) 到了反应终点时,取出物料冷却到室温,再用蒸馏水洗涤产品,烘干 (105℃, 3h),称量,计算产率为 93%。

[0026] (6) 得到的固体,加水使得固含量为 40%,并加入溴化钠,溴化钠的添加量为联二脲的 2%,加入盐酸使得体系中的 pH2-4,通入氯气,反应终点以取少量釜液加氢氧化钠溶液,无白色固体沉淀即为到达终点。最后将固体过滤、洗涤干燥,第一次过滤的母液留存,用以进行循环使用。计算 ADC 发泡剂的得率。

[0027] 实施例 2

[0028] (1) 在 500ml 的三口烧瓶内加入丙酮连氮 22.434g, 磁力搅拌, 缓慢加入实施例 1 中的盐酸, 保持体系中的酸度在 12%。

[0029] (2) 打开加热仪器, 在 50℃ 下, 保持三口烧瓶内一定的负压 (0.08MPa), 反应时间约为 5h。

[0030] (3) 反应结束后溶液呈现强酸性, 在三口烧瓶中加入 25g 尿素, 同时补加一定量的水和酸 (实施例 1 中的酸) 至溶液 pH1-2, 开启搅拌, 设定温度为 120℃, 反应温度为 120℃, 反应时间 7h。

[0031] (4) 在反应过程中补加盐酸保证溶液酸度恒定。

[0032] (5) 到了反应终点时, 取出物料冷却到室温, 再用蒸馏水洗涤产品, 烘干 (105℃, 3h), 称量, 计算产率为 94%。

[0033] (6) 得到的固体, 加水使得固含量为 40%, 并加入溴化钠, 溴化钠的添加量为联二脲的 2%, 加入盐酸使得体系中的 pH2-4, 通入氯气, 反应终点以取少量釜液加氢氧化钠溶液, 无白色固体沉淀即为到达终点。最后将固体过滤、洗涤干燥, 第一次过滤的母液留存, 用以进行循环使用。计算 ADC 发泡剂的得率。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 在 500ml 的三口烧瓶内加入丙酮连氮 22.434g, 磁力搅拌, 缓慢加入实施例 2 中的酸, 保持体系中的酸度在 13%。

[0036] (2) 打开加热仪器, 在 60℃ 下, 保持三口烧瓶内一定的负压 (0.1MPa), 反应时间约为 4h。

[0037] (3) 反应结束后溶液呈现强酸性, 在三口烧瓶中加入 25.5g 尿素, 同时补加一定量的水和酸 (实施例 2 中的酸) 至溶液 pH 为强酸性, 开启搅拌, 反应温度为 125℃, 反应时间 7.5h。

[0038] (4) 在反应过程中补加盐酸保证溶液的 pH 值为强酸性。

[0039] (5) 到了反应终点时, 取出物料冷却到室温, 再用蒸馏水洗涤产品, 烘干 (105℃, 3h), 称量, 计算产率为 95%。

[0040] (6) 得到的固体, 加水使得固含量为 40%, 并加入溴化钠, 溴化钠的添加量为联二脲的 2%, 加入盐酸使得体系中的 pH2-4, 通入氯气, 反应终点以取少量釜液加氢氧化钠溶液, 无白色固体沉淀即为到达终点。最后将固体过滤、洗涤干燥, 第一次过滤的母液留存, 用以进行循环使用。计算 ADC 发泡剂的得率。

[0041] 实施例结果如下:

[0042]

代号	A	B	C	D	E	F	G	H	I
内容	酮连氮 (g)	酸浓度	尿素 (g)	水解 反应 时间 (h)	缩合反 应时间 (h)	水解温 度 (°C)	缩合温 度 (°C)	以酮连 氮计算 联二脲 收率 (%)	以酮连氮 计算 ADC 发泡剂收 率 (%)
实例 1	22.434	13	24.7	6.5	6	40	110	93	91.5
实例 2	22.434	12	25	5	7	50	120	94	92.1
实例 3	22.434	13	25.5	4	7.5	60	125	95	93.5

[0043] 最后,应当指出,以上实例仅是本发明较有代表性的例子。显然,本发明的技术方案并不限于上述实例,还可以有许多变形,本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。