



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104555953 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410536562. 8

(22) 申请日 2014. 10. 11

(71) 申请人 重庆锦杉科技有限公司

地址 408000 重庆市涪陵区稻香路40号2楼  
金渠企业孵化器商务部

(72) 发明人 李亚杉

(74) 专利代理机构 重庆华科专利事务所 50123

代理人 夏洪

(51) Int. Cl.

C01B 21/16(2006. 01)

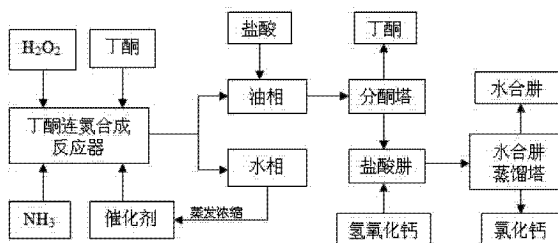
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种水合肼的制备方法

(57) 摘要

本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种水合肼的制备方法。本发明的目的在于对过氧化氢法生产工艺的改进,以提供一种能耗低、收率高、无污染的水合肼制备方法。本发明的技术方案是一种水合肼的制备方法,包括如下步骤:将氨、过氧化氢和丁酮在催化剂存在下进行反应,生成丁酮连氮;将含有丁酮连氮的上层油相和含有催化剂的水相分离;将含有催化剂的水相浓缩后再次利用;丁酮连氮被酸解为肼盐和丁酮,将丁酮回收利用,肼盐被碱中和后生成水合肼,蒸馏回收,得水合肼溶液。本发明方法可用于制备水合肼,且该方法收率高、无污染。



1. 一种水合肼的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - a、将氨、过氧化氢和丁酮在催化剂存在下进行反应,生成丁酮连氮;
  - b、将含有丁酮连氮的上层油相和含有催化剂的水相分离;
  - c、将含有催化剂的水相浓缩后用于步骤 a 中;
  - d、分离的油相用酸调 pH 值至 1~4,丁酮连氮被酸解为肼盐和丁酮,将丁酮蒸馏回收用于步骤 a 中;
  - e、含有肼盐的溶液调 pH 值至 9~12,肼盐被碱中和后生成水合肼,将溶液中的水合肼和水全部蒸出来,蒸馏冷凝液即为水合肼溶液。
2. 如权利要求 1 所述的水合肼的制备方法,其特征在于:所述的过氧化氢为  $H_2O_2$  水溶液,其质量百分比为 20 ~ 90%;所述的氨为氨气或氨水。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 a 中每摩尔过氧化氢用 0.2 ~ 5 摩尔的丁酮、0.1 ~ 10 摩尔的氨和 0.2 ~ 5 摩尔的催化剂。
4. 如权利要求 1 ~ 3 任一项所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 a 中每摩尔过氧化氢用 1.5 ~ 4 摩尔的丁酮、0.15 ~ 4 摩尔的氨和 1 ~ 3 摩尔的催化剂。
5. 如权利要求 4 所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 a 的催化反应在常压下进行,反应温度为 30 ~ 70°C。
6. 如权利要求 1 ~ 5 任一项所述的水合肼的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为酰胺、铵盐或脘中的至少一种;所述的酰胺为甲酰胺、乙酰胺或丙酰胺,所述的铵盐为甲酸铵、乙酸铵或丙酸铵,所述的脘为乙脘或丙脘。
7. 如权利要求 1 ~ 6 任一项所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 d 中调节油相 pH 所采用的酸为盐酸、硫酸、硝酸或磷酸中的至少一种。
8. 如权利要求 7 所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 d 中调节油相 pH 所采用的酸为盐酸。
9. 如权利要求 1 ~ 8 所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 e 中将肼盐溶液的 pH 调为碱性,所采用的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙或氧化钙中的至少一种。
10. 如权利要求 9 任一项所述的水合肼的制备方法,其特征在于:步骤 e 中调节 pH 采用氢氧化钙。

## 一种水合肼的制备方法

### 技术领域

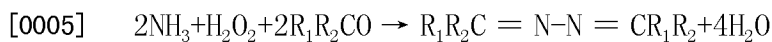
[0001] 本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种水合肼的制备方法。

### 背景技术

[0002] 水合肼又名水合联氨,是肼的一水化合物 ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ),外观为无色透明液体,能与水、醇任意混合,不溶于乙醚和氯仿。水合肼是一种重要的精细化工中间体,广泛应用于合成农药、医药、水处理剂、发泡剂、引发剂和固化剂等,开发利用前景广阔。

[0003] 目前国内生产水合肼的方法多为尿素法生产,也有部分采用酮连氮法生产。其中,尿素法是采用尿素与次氯酸盐在碱性溶液中进行反应得到水合肼,该方法得到的水合肼收率较低,在 75-80% 之间(以次氯酸钠计)。反应过程中每摩尔水合肼需要消耗 4 摩尔烧碱,还副产了大量的碳酸钠、氯化钠等无机盐类,由于制得的水合肼浓度较低,通过蒸发、浓缩还需要消耗大量的蒸汽,使得水合肼的原材料消耗、能耗均较高,不符合国家节能减排、循环经济的理念,将被逐步淘汰。酮连氮法是以氨、丙酮和次氯酸钠为原料进行氧化反应合成丙酮连氮,再将丙酮连氮在高温高压下水解制得水合肼。虽然该方法的收率较高,但丙酮连氮水解制水合肼的设备投资和能耗都较高,还有大量的含盐废水产生,由于含盐废水中盐浓度较高,存在大量的有机物,废水的处理难度很大、处理费用非常高,目前国内尚无处理后能达标排放的先例,存在一定的环境污染问题。

[0004] 目前,国外发达国家已普遍采用过氧化氢法制备水合肼。过氧化氢法是用氨、丁酮和过氧化氢为原料,首先合成丁酮连氮,然后将丁酮连氮在高温高压下水解制得水合肼。反应方程式如下:



[0007] 该方法虽然不产生含盐废水,无环境污染问题,但丁酮连氮的水解过程会产生较多的有机杂质,这些有机杂质的存在会降低水合肼的收率,还会影响水合肼的品质。为了将这些有机杂质从水合肼中去除,需要安装一套特殊的水合肼精制装置,另外由于丁酮连氮的性质很稳定,其水解反应必须在较高的温度和压力下进行,水解装置的设备要求较高、投资较大,水解所需要的蒸汽能耗也较高。

### 发明内容

[0008] 有鉴于此,本发明提供了一种水合肼的制备方法,该方法既能实现清洁化生产,即无含盐废水产生和环境污染问题,又能降低酮连氮水解能耗,减少设备投资,提高水合肼的质量和收率,是对过氧化氢法生产工艺的改进。

[0009] 本发明的技术方案是一种水合肼的制备方法,包括如下步骤:

[0010] a、将氨、过氧化氢和丁酮在催化剂存在下进行反应,生成丁酮连氮;

[0011] b、将含有丁酮连氮的上层油相和含有催化剂的水相分离;

[0012] c、将含有催化剂的水相浓缩后用于步骤 a 中;

[0013] d、分离的油相用酸调 pH 值至 1~4, 丁酮连氮被酸解为胍盐和丁酮, 将丁酮蒸馏回收用于步骤 a 中;

[0014] e、含有胍盐的溶液调 pH 值至 9~12, 胍盐被碱中和后生成水合胍, 将溶液中的水合胍和水全部蒸馏出来, 蒸馏冷凝液即为水合胍溶液。

[0015] 具体的, 所述的过氧化氢为  $H_2O_2$  水溶液, 其质量百分比为 20~90%。

[0016] 具体的, 步骤 a 中每摩尔过氧化氢用 0.2~5 摩尔的丁酮、0.1~10 摩尔的氨和 0.2~5 摩尔的催化剂。

[0017] 优选的, 步骤 a 中每摩尔过氧化氢用 1.5~4 摩尔的丁酮、0.15~4 摩尔的氨和 1~3 摩尔的催化剂。

[0018] 优选的, 步骤 a 的催化反应在常压下进行, 反应温度为 30~70℃。

[0019] 具体的, 所述的氨为氨水或氨气。

[0020] 具体的, 所述的催化剂为酰胺、铵盐或脘中的至少一种。

[0021] 优选的, 所述的酰胺为甲酰胺、乙酰胺或丙酰胺。

[0022] 优选的, 所述的铵盐为甲酸铵、乙酸铵或丙酸铵。

[0023] 优选的, 所述的脘为乙脘或丙脘。

[0024] 在使用 2 种以上的催化剂时, 优选酰胺和其对应的铵盐一起使用, 即甲酰胺和甲酸铵一起使用、乙酰胺和乙酸铵一起使用或者丙酰胺和丙酸铵一起使用。

[0025] 具体的, 步骤 d 中调节油相 pH 所采用的酸为盐酸、硫酸、硝酸或磷酸中的至少一种。

[0026] 优选的, 步骤 d 中调节油相 pH 所采用的酸为盐酸。

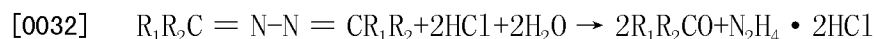
[0027] 具体的, 步骤 e 中将胍盐溶液的 pH 调为碱性, 所采用的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙或氧化钙中的至少一种。

[0028] 优选的, 步骤 e 中调节 pH 采用氢氧化钙。

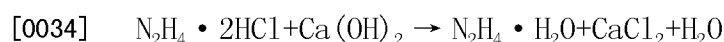
[0029] 本发明步骤 a 中氨、丁酮和催化剂可以以任何顺序分别或同时加入到反应液中, 过氧化氢应缓慢加入到反应液中, 可采用各种反应器在常压下进行反应。催化反应温度范围较宽, 可在 0~100℃ 之间进行, 优选 30~70℃ 之间。

[0030] 本发明中, 所述的氨为氨水或通入氨气。氨水在使用前都要进行气化变为氨气后使用, 使用氨气可以减少向反应系统带入过多水分, 有利于催化剂的浓缩回收, 比使用氨水的能耗低, 但在反应初时需向反应系统中加入一定的水, 以溶解和吸收氨气。在反应系统中, 氨的浓度是在不断变化的。

[0031] 本发明中, 调节油相 pH 到弱酸性, 所采用的酸可以是盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸的一种或几种, 本发明优选盐酸。反应方程式如下:



[0033] 本发明的方法, 将胍盐溶液的 pH 调为碱性, 所采用的碱可以是氢氧化钠, 氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氧化钙中的一种或几种。本发明优选氢氧化钙。反应方程式如下:



[0035] 水合胍的蒸馏分离工序可以采用单效、多效、热泵等蒸发工艺进行。

[0036] 本发明的有益效果:

[0037] 本发明将过氧化氢法中丁酮连氮的水解工艺改进为酸解工艺, 省去了水解装置的

巨额设备投资（一般为需要 5 个连续水解塔）和大量的蒸汽消耗（水解制 1 吨水合肼需 10 吨以上的中压蒸汽），降低了生产成本；由于取消了高温高压的水解工序，从而避免了水解副反应及其产物（如：异丁醇、异丁腈、丁酮肟、吡啶啉族杂环化合物等）的产生，降低了水合肼中有机杂质的含量，提高了水合肼的纯度和品质，省去了水合肼的精制过程及其设备投资；同时本发明制备方法可在常压下进行，反应条件温和，生产过程更加安全稳定，水合肼收率大于 85%（以过氧化氢计）。

#### 附图说明

[0038] 图 1 本发明的工艺流程图

#### 具体实施方式

[0039] 实施例 1

[0040] 参照图 1 的工艺流程，进行生产。将 108g 丁酮、34g 甲酰胺和的 170g 质量分数为 20% 的氨水装入带回流冷凝管、温度计、滴液漏斗和搅拌的四口烧瓶中，滴液漏斗内加入质量分数为 30% 过氧化氢 56.7g (0.5mol)。水浴加热，将溶液温度升到 45℃，开始滴加过氧化氢，控制反应温度为 45℃，3～4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 50℃，保持 50℃ 继续反应 2 小时。反应完毕后，停止加热和搅拌，待反应液冷却后转入分液漏斗中，将水相和油相分离，油相中丁酮连氮含量为 69.2%。将水相蒸馏浓缩，回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带蒸馏冷凝管、温度计和搅拌的四口烧瓶中，开启搅拌，向油相中缓慢加入盐酸（15%），调节 pH 值为 1～2，然后开启油浴加热，常压蒸馏，将溶液中的丁酮蒸出，冷凝回收丁酮。向烧瓶溶液中加入 30g 氧化钙调节 pH 为 10，待搅拌均匀后开启油浴加热，在常压下蒸馏，将烧瓶内溶液蒸干，得冷凝液，水合肼浓度为 152g/l，收率为 86.9%（以过氧化氢计）。

[0041] 实施例 2

[0042] 将 1100g 丁酮、350g 甲酰胺和 1360g 质量分数为 28% 的氨水装入一个带有搅拌和回流冷凝器的夹套反应器中，夹套内有控制反应温度的冷媒。将溶液温度升到 40℃，开始滴加 566.7g 过氧化氢（30%），开启冷媒，控制反应温度为 40℃，3～4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 45℃，保持 45℃ 继续反应 2.5 小时。反应完毕后，停止加热和搅拌，将反应液转入分液漏斗中，将水相和油相分离，油相中丁酮连氮含量为 67.7%。将水相蒸馏浓缩，回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带搅拌和蒸馏冷凝器的夹套反应器中，夹套内有给反应器加热的导热油。开启搅拌，向油相中缓慢加入硝酸（10%），调节 pH 值为 2～3，然后给反应器加热，常压蒸馏，将溶液中的丁酮蒸出，冷凝回收丁酮。向反应器溶液中加入 315g 氧化钙调 pH 为 12，待搅拌均匀后对溶液加热升温，在常压下蒸馏，将溶液蒸干，得冷凝液，水合肼浓度为 145.5g/l，收率为 86.5%（以过氧化氢计）。

[0043] 实施例 3

[0044] 将 150g 丁酮、52g 乙酸铵、63g 乙酰胺和 156g 质量百分比浓度为 25% 的氨水装入带回流冷凝管、温度计、滴液漏斗和搅拌的四口烧瓶中，滴液漏斗内加入质量分数为 90% 过氧化氢 37.8g (1mol)。水浴加热，将溶液温度升到 30℃，开始滴加过氧化氢，控制反应温度为 30℃，3～4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 45℃，保持 45℃ 继续反应 3 小时。反应完毕后，停止加热和搅拌，将反应液转入分液漏斗中，将水相和油相分离，油相中丁酮连氮

含量为 95.5%。将水相蒸馏浓缩,回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带蒸馏冷凝管、温度计和搅拌的四口烧瓶中,开启搅拌,向油相中缓慢加入硫酸(10%),调节 pH 值为 3~4,然后开启油浴加热,常压蒸馏,将溶液中的丁酮蒸出,冷凝回收丁酮。向烧瓶溶液中加入氢氧化钠溶液调节 pH 为 9,待搅拌均匀后开启油浴加热,在常压下蒸馏,将烧瓶内溶液蒸干,得冷凝液,水合肼浓度为 150g/l,收率为 85.2% (以过氧化氢计)。

#### [0045] 实施例 4

[0046] 将 360g 丁酮、123g 乙腈和 340g 质量百分浓度 20% 的氨水装入带回流冷凝管、温度计、滴液漏斗和搅拌的四口烧瓶中,滴液漏斗内加入质量分数为 50% 过氧化氢 142g(1mol)。水浴加热,将溶液温度升到 60℃,开始滴加过氧化氢,控制反应温度为 60℃,3~4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 70℃,保持 70℃ 继续反应 1 小时。反应完毕后,停止加热和搅拌,待反应液冷却后转入分液漏斗中,将水相和油相分离,油相中丁酮连氮含量为 40.2%。将水相蒸馏浓缩,回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带蒸馏冷凝管、温度计和搅拌的四口烧瓶中,开启搅拌,向油相中缓慢加入磷酸(50%),调节 pH 值为 3,然后开启油浴加热,常压蒸馏,将溶液中的丁酮蒸出,冷凝回收丁酮。向烧瓶溶液中加入氢氧化钙溶液调节 pH 为 10,待搅拌均匀后开启油浴加热,在常压下蒸馏,将烧瓶内溶液蒸干,得冷凝液,水合肼浓度为 151g/l,收率为 87.8% (以过氧化氢计)。

#### [0047] 实施例 5

[0048] 将 288g 丁酮、56g 甲酰胺、84g 甲酸铵和 120g 水装入带回流冷凝管、温度计、滴液漏斗和搅拌的四口烧瓶中,滴液漏斗内加入质量分数为 50% 过氧化氢 68g(1mol)。将溶液温度升到 50℃,开始通入氨气并滴加过氧化氢,控制反应温度为 50℃,将 68g 氨气在 2~3 小时通完,过氧化氢在 3~4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 60℃,保持 60℃ 继续反应 1.5 小时。反应完毕后,停止加热和搅拌,待反应液冷却后转入分液漏斗中,将水相和油相分离,油相中丁酮连氮含量为 52.3%。将水相蒸馏浓缩,回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带蒸馏冷凝管、温度计和搅拌的四口烧瓶中,开启搅拌,向油相中缓慢加入盐酸(15%),调节 pH 值为 4,然后开启油浴加热,常压蒸馏,将溶液中的丁酮蒸出,冷凝回收丁酮。向烧瓶溶液中加入氢氧化锂溶液调节 pH 为 11,待搅拌均匀后开启油浴加热,在常压下蒸馏,将烧瓶内溶液蒸干,得冷凝液,水合肼浓度为 148g/l,收率为 87.1% (以过氧化氢计)。

#### [0049] 实施例 6

[0050] 将 180g 丁酮、64g 丙酸铵、85g 丙酰胺和 220g 水装入带回流冷凝管、温度计、滴液漏斗和搅拌的四口烧瓶中,滴液漏斗内加入质量分数为 40% 过氧化氢 85g(1mol)。水浴加热,将溶液温度升到 35℃,开始通入氨气并滴加过氧化氢,控制反应温度为 35℃,将 86g 氨气在 2~3 小时通完,过氧化氢在 3~4 小时滴完。滴加完毕后将温度升至 40℃,保持 40℃ 继续反应 4 小时。反应完毕后,停止加热和搅拌,待反应液冷却后将反应液转入分液漏斗中,将水相和油相分离,油相中丁酮连氮含量为 76.9%。将水相蒸馏浓缩,回收氨、丁酮和催化剂。将油相转入带蒸馏冷凝管、温度计和搅拌的四口烧瓶中,开启搅拌,向油相中缓慢加入盐酸(15%),调节 pH 值为 3,然后开启油浴加热,常压蒸馏,将溶液中的丁酮蒸出,冷凝回收丁酮。向烧瓶溶液中加入氢氧化钾溶液调节 pH 为 10,待搅拌均匀后开启油浴加热,在常压下蒸馏,将烧瓶内溶液蒸干,得冷凝液,水合肼浓度为 146g/l,收率为 86.1% (以过氧化氢计)。

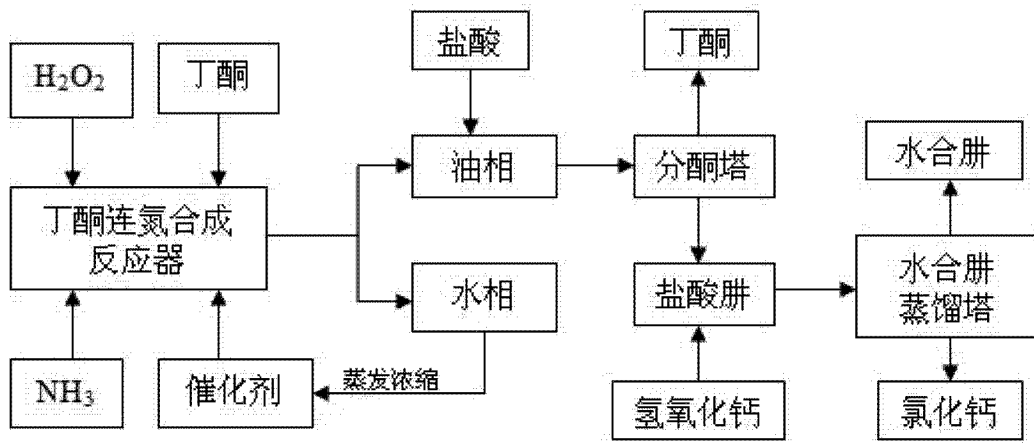


图 1