

H₂O₂法生产水合肼工艺中乙酰胺-乙酸铵催化体系的再生转化

简光辉¹ 杨帆^{2*} 白红鑫² 王洋² 贾立明² 任保轶¹

¹(沈阳化工大学理学院, 沈阳 110000)

²(中国石化(大连)石油化工研究院有限公司, 大连 116000)

摘要 为研究H₂O₂法水合肼制备技术中酰胺催化剂的再生转化回用工艺,考察了乙酸铵脱水生成乙酰胺反应的反应方式,以及反应温度、反应时间和氨气流量等工艺条件对反应平衡和收率的影响。结果表明,反应过程联用精馏操作能显著提高反应效率,在反应温度160℃,氨气流速300 mL/min,反应时间3~4 h的工艺条件下,乙酰胺的收率可达到60%以上(质量分数≥80%)。进一步利用连续化反应精馏装置,进行丁酮连氮合成后水相进行催化剂再生转化实验,进料量为760.0 g/h,氨气流量为650 mL/min,回流比为0.1。反应体系稳定后塔顶温度93℃,出料554.4 g/h;塔釜温度168℃,出料回收催化剂248.7 g/h,乙酰胺收率为60.74%(质量分数为83.61%)。

关键词 H₂O₂法;水合肼;催化剂回用;乙酸铵脱水;乙酰胺;反应精馏

中图分类号:O621.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2025)08-1135-09

水合肼,又称水合联氨,作为一种关键的化工中间体,在医药、农药、发泡剂、显像剂、火箭燃料以及除氧剂的制造等领域有着广泛应用^[1-6]。水合肼工业生产方法主要有:拉西法、尿素法、酮连氮法和H₂O₂法^[7-8]。其中,拉西法因成本昂、收率低且污染严重,已被淘汰;尿素法是以尿素和次氯酸钠为原料,在碱性条件下反应生成水合肼,工艺成熟但副反应多、能耗高和环保压力大;酮连氮法以丙酮、次氯酸钠和氨为原料,先生成酮连氮,再经水解得到水合肼,合成收率高、能耗低,但要处理大量废盐水;H₂O₂法是对酮连氮法的改进,采用H₂O₂替代次氯酸钠,具有收率高、设备投资低、无盐类副产物以及无污染等优势,是当前最先进的水合肼工业化生产方法。然而,国内工业生产水合肼仍主要采用尿素法和酮连氮法,H₂O₂法的工业化应用尚未实现。

H₂O₂法合成水合肼工艺主要包含4个工序:1)以酰胺类化合物为催化剂,氨、丁酮(Methyl ethyl ketone, MEK)和H₂O₂反应生成中间体丁酮连氮(Methyl ethyl ketoneazine, KET);2)酸铵脱水成酰胺,即催化剂再生转化回用;3)KET精馏分离提纯;4)KET与水加热水解反应生成水合肼和MEK。目前,对KET合成和水解这2大工序展开了大量的研究^[9-20]。然而,关于催化剂再生回用工序的研究却鲜有报道。Georges等^[21]提到了催化剂工作液再生回收的操作温度范围,并没有提及具体的工艺条件和回收效果;任丽君等^[22]通过对KET中间体合成反应液进行浓缩、氨化和脱水3道工序成功回收了酰胺催化剂,但整个工艺过于复杂,且需额外引入ZnO等金属氧化物作为脱水剂,并没有考察工艺条件对酸铵脱水至酰胺可逆反应化学平衡的影响。

本文对国外工业化H₂O₂法合成水合肼工艺中主流的KET合成催化剂——乙酰胺-乙酸铵体系的催化剂再生转化,进行了系统性研究。重点考察反应温度、反应时间、反应方式以及氨通量对乙酸铵脱水转化为乙酰胺反应的影响,旨在优化出适用于乙酰胺催化体系合成KET的催化剂再生转化回用工艺。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent Technologies 1260 Infinity 型高效液相色谱仪(HPLC,美国 Agilent Technologies 公司);Essential

2025-03-20 收稿;2025-06-23 接受

辽宁省科技计划联合计划项目(No. 2024JH2/102600226)资助

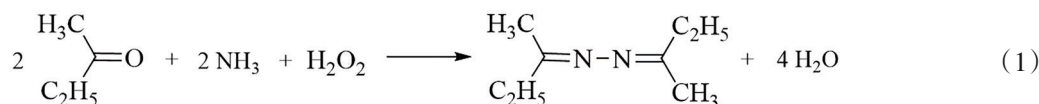
*E-mail: yangfan. fshy@sinopec. com

IC-16型离子色谱仪(IC,日本岛津企业管理(中国)有限公司);AC-500型高压反应釜(中国北京世纪森朗实验仪器有限公司);SYNDER分馏柱(20 cm,重庆欣维尔玻璃有限公司)。

乙酰胺、乙酸铵、碳酸钠和碳酸氢钠购自北京伊诺凯科技有限公司,试剂的纯度均为优级纯;甲醛和修百里香酚蓝购自上海麦克林生化科技有限公司,试剂的纯度均为分析纯;盐酸、氢氧化钠和无水乙醇购自天津大茂化学试剂厂,试剂的纯度均为分析纯;氨气(99.99%)购自大连大特气体有限公司;去离子水(实验室自制)。其他试剂为市售分析纯,直接使用。

1.2 实验原理

H_2O_2 法合成中间体KET的反应方程式(1)所示:



在KET合成过程中,由于氨的引入,反应体系呈碱性,且需要加热,酰胺类催化剂会大量水解为对应的酸铵^[12,23],以乙酰胺为例,反应方程式(2)所示:



酸铵基本没有催化活性^[9],且生成KET的同时副产水,所以在对反应结束后催化剂富集的水相处理时需要完成分离反应生成水和酸铵脱水转化为酰胺。根据上述可逆反应,乙酸铵转化为乙酰胺的反应程度与反应温度和反应环境中水质量分数有关。此外,在乙酸铵转化过程中,还存在乙酸铵受热的分解反应式(3):



可见对于乙酸铵脱水生成乙酰胺的反应,其关键在于研究乙酸、乙酸铵、氨、水和乙酰胺多种物质在不同反应条件下的化学平衡。所以使用间歇釜“一锅法”进行乙酸铵的脱水转化反应实验,确定适合的反应温度,以及乙酰胺平衡质量分数和平衡时间。此外,搭建了带精馏的常压反应装置,考察在反应过程中及时将生成的水移除体系后对反应速率和反应平衡的影响。

1.3 实验方法

利用不同的反应装置对乙酸铵脱水转化为乙酰胺反应进行考察。

间歇釜反应装置 称取一定量的乙酸铵加入至高压反应釜中,30 min加热到指定温度后开始计时反应时间,搅拌速率500 r/min。反应结束后,釜内温度降至50℃以下,称重,取样用液相色谱分析乙酰胺质量分数,计算乙酰胺收率。

常压精馏反应装置 称取一定量的乙酸铵、乙酰胺和水配置模拟浓缩除水后的KET合成反应回收催化剂组成,加入到三颈烧瓶中,30 min加热到指定温度后开始计时反应时间,搅拌速率500 r/min,反应期间向溶液内通入氨气以平衡乙酸铵分解流失的氨。反应结束后,分别对剩余溶液和馏分称重,取样用高效液相色谱分析样品中乙酰胺的质量分数,用离子色谱分析样品中乙酸的质量分数,用甲醛-氢氧化钠滴定法分析样品中铵根离子(乙酸铵)的质量分数,计算乙酰胺收率(Y)、乙酸铵流失率(R)以及物质热分解率(物质彻底热解损失率, α)。

其中,按照公式(4)计算乙酰胺收率(Y,%):

$$Y = \frac{n_1}{n_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, n_1 为反应后生成乙酰胺物质的量(mol), n_0 为反应前加入乙酰胺物质的量(mol)。

按照公式(5)计算乙酸铵流失率(R,%):

$$R = \frac{n_3}{n_2} \times 100\% \quad (5)$$

式中, n_3 为馏分中乙酸铵物质的量(mol), n_2 为反应前加入乙酸铵物质的量(mol)。

按照公式(6)计算物质热分解率(α ,%):

$$\alpha = \left(1 - \frac{n_5}{n_4}\right) \times 100\% \quad (6)$$

式中, n_5 为反应后乙酸铵、乙酰胺和乙酸总物质的量(mol), n_4 为反应前加入乙酸铵、乙酰胺总物质的量(mol)。

高效液相色谱分析条件 色谱柱为赛默飞 Acclaim™ 120 C18 填料柱(5 μm , 120 $\text{\AA}$, 4.6 mm×250 mm), 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。使用紫外(UV)检测器, 检测波长为 205 nm, 流动相为 90% 去离子水和 10% 色谱纯乙腈, 流速 1.0 mL/min, 进样量 1.0 μL 。建立标准曲线对乙酰胺定量分析, 乙酰胺保留时间为 2.85 min。

离子色谱分析条件 色谱柱为岛津 Shim-pack IC-SA2 阴离子交换柱(250 mm×4.0 mm), 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。阴离子抑制器电流 87 mA, 淋洗液为 1.0 mmol/L 碳酸钠和 0.8 mmol/L 碳酸氢钠混合水溶液, 流速 1.0 mL/min, 进样量 25 μL 。建立标准曲线对乙酸定量分析, 乙酸保留时间为 7.05 min。

2 结果与讨论

2.1 温度对乙酸铵脱水反应的影响

用间歇釜反应装置考察了反应温度对乙酸铵脱水反应的影响, 其中, 反应原料为乙酸铵 300 g, 加热至指定温度后开始计时, 反应 3 h。由图 1 可知, 反应温度为 120~130 $^{\circ}\text{C}$ 时, 乙酰胺的收率较低, 只有 22% 左右, 其主要原因为乙酸铵分子内脱水转化为乙酰胺反应为吸热反应, 温度低时反应平衡逆向移动, 且反应速率慢。反应温度提高到 140~160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 乙酰胺浓度和收率开始显著提高, 平衡正向移动。在 170~180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 乙酸铵分解反应速率也得到了显著提高, 从而抑制了乙酸铵脱水反应平衡继续正向移动, 乙酸铵、乙酸、氨、水和乙酰胺在反应体系内达到了动态平衡, 此时乙酰胺质量分数稳定在 66%, 收率为 76%。

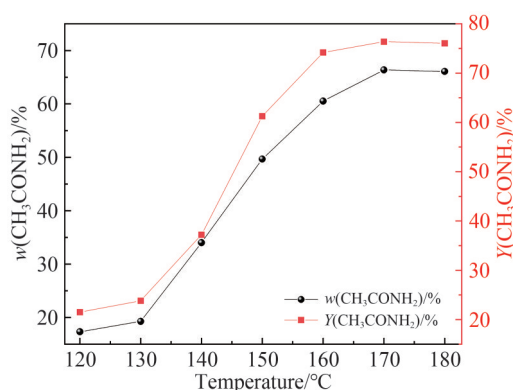


图1 间歇釜反应中不同温度下乙酰胺的质量分数和收率

Fig. 1 Mass fraction and yield of acetamide with autoclave at different temperatures

2.2 不同温度下乙酰胺平衡浓度和平衡时间

在 140~180 $^{\circ}\text{C}$ 下用间歇釜反应装置考察了反应时间为 1~6 h 乙酰胺脱水反应, 反应结束后乙酰胺质量分数结果如图 2A 所示。由图 2A 可知, 反应温度为 140~150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应 6 h 后, 乙酰胺质量分数增长速率变缓, 但仍然有上升趋势, 未达到平衡质量分数。对比 160~180 $^{\circ}\text{C}$ 反应乙酰胺随反应时间变化的曲线可知, 该反应体系下乙酰胺的最高平衡质量分数为 66%~67%, 且温度越高, 达到平衡所需时间越短, 160、170 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 化学反应平衡时间依次为 6、2 和 1 h。此时各物质在反应釜内已经达到了动态平衡, 即使再提高反应温度和延长反应时间也难以进一步提升乙酰胺的收率。图 2B 显示了不同反应温度和时间乙酰胺收率的结果, 乙酰胺收率在反应前 1 h 提高最为明显, 后期受反应物质量分数降低以及各物质化学平衡导致收率变化趋于平缓。对比不同反应温度乙酰胺收率与反应时间的关系曲线可知, 对于乙酸铵脱水反应的最佳温度为 160~180 $^{\circ}\text{C}$, 乙酰胺最终平衡收率为 76% 左右, 反应温度越高, 反应效率越高。因此, 需要综合考虑能耗和经济以及高温时原料损失率等问题, 以确定最优的反应温度。

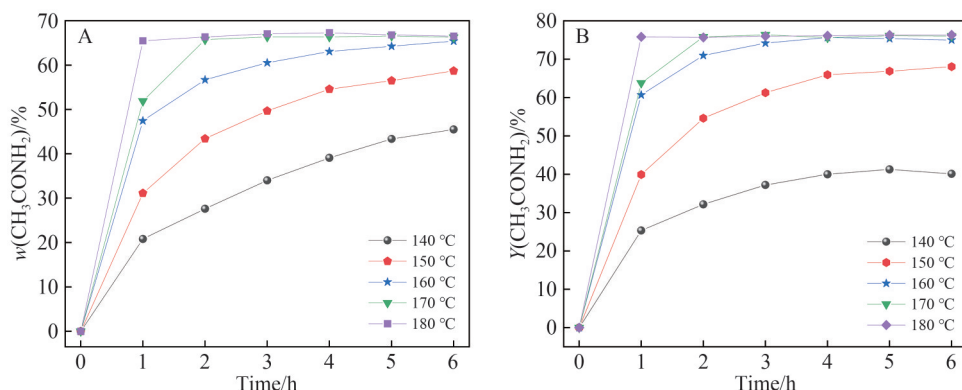


图2 间歇釜反应不同温度乙酰胺质量分数(A)、收率(B)与反应时间的变化关系

Fig. 2 The relationship of acetamide mass fraction (A) and yield (B) against reaction time at different temperatures with autoclave

2.3 反应形式对乙酸铵脱水反应的影响

对于吸热反应,除了提高反应温度可以使平衡正向移动外,降低反应生成物浓度也可以使平衡正移,从而提高目标产物收率。在KET合成用催化剂回收转化过程中,主要发生的是乙酸铵受热脱水生成乙酰胺和水以及分解生成乙酸和氨这2个可逆反应,及时将反应生成的水移出体系外并引入氨使氨浓度维持一个相对稳定值,则可以使前者平衡正移、后者逆移,从而进一步提高乙酰胺收率。

构建常压精馏反应装置(蒸馏釜),为了使反应物在常压下能够加热到指定反应温度,反应原料为160 g乙酰胺(沸点为221 °C)、220 g乙酸铵和20 g水组成的混合物共400 g,氨气流速为200 mL/min,反应6 h后釜内剩余溶液乙酰胺质量分数与间歇釜反应结果对比如图3所示。在140~180 °C反应温度下,反应6 h后蒸馏釜的乙酰胺质量分数均明显高于间歇釜反应结果,尤其是160~180 °C的反应结果,采用蒸馏釜的反应形式提高了乙酰胺的最高平衡质量分数,由66%~67%提升至80%~90%,说明蒸馏釜对于乙酸铵脱水反应更具有优势。

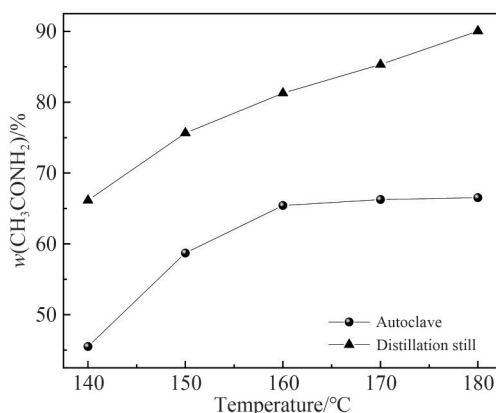


图3 不同温度下间歇釜和蒸馏釜反应6 h乙酰胺的质量分数

Fig. 3 Acetamide mass fraction after 6 h reaction in autoclave and distillation reactor at different temperatures

图4A显示了在不同温度下蒸馏釜反应中乙酰胺质量分数随反应时间变化的结果,与间歇釜反应结果相比,由于水不断蒸馏排出反应体系,乙酰胺的质量分数不再出现明显的平衡趋势,而是一直增加,且与反应温度呈正比例变化。图4B显示了在不同温度下,蒸馏釜反应中乙酰胺收率随反应时间变化的结果。随着反应时间的延长,乙酰胺的收率增加,说明乙酰胺质量分数的增长不仅是水分不断蒸出使釜内剩余溶液浓缩导致的,而是过程中乙酸铵(或乙酸和氨结合后)一直在发生分子内脱水反应形成乙酰胺。值得注意的是,反应温度为160~180 °C时,乙酰胺质量分数是存在一定差异的,但乙酰胺的收率

变化却基本一致。结合实验过程中,馏分气体(分馏柱顶气相)温度在一段时间为 $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的现象,分析收率变化不大的原因是受反应装置结构局限,分馏柱分离效果不佳,部分乙酸铵受热分解后以乙酸的形式同水蒸发流失。

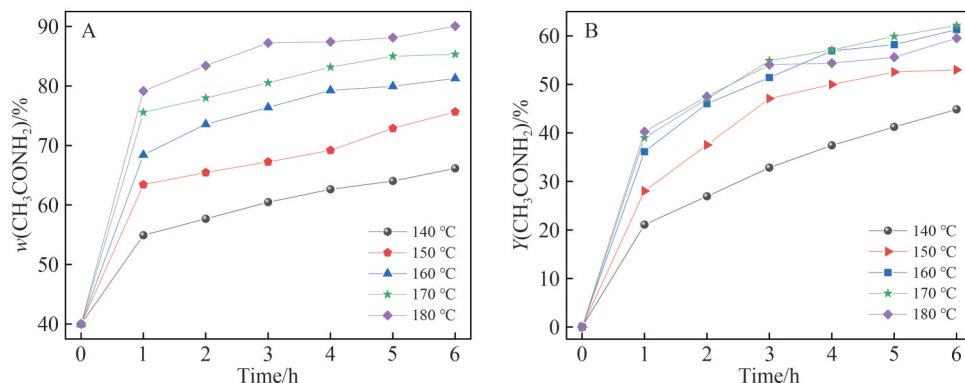


图4 蒸馏釜反应不同温度质量分数(A)和收率(B)与反应时间的变化关系

Fig. 4 The relationship between acetamide mass fraction (A) and yield (B) against reaction time at different temperatures with distillation reactor

分析反应 6 h 后的馏分中的乙酸铵质量分数,计算乙酸铵流失率和物质热分解率(原料损失率)的结果如图 5 所示。随着反应温度的提高,乙酸铵流失率和物质热分解率均显著提高,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,乙酸铵流失率达到了 35.92% ,热分解率为 4.56% 。通过装置改造(增加分馏柱塔板数等)和调整工艺参数(回流比等)使乙酸和水分离更为彻底,即可解决乙酸铵流失问题。虽然高反应温度可以显著提高效率,但由于热分解率与反应温度成正比,对于乙酸铵脱水反应的较为合适的反应温度为 $160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 。

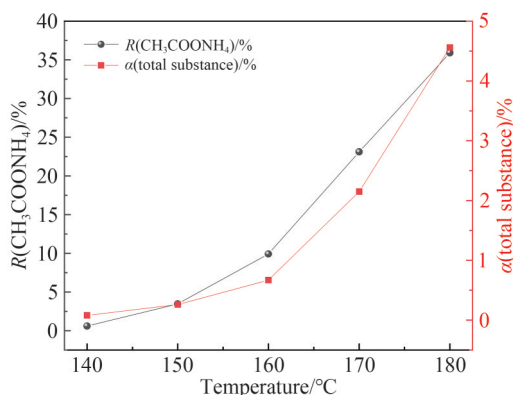


图5 不同温度下蒸馏釜反应 6 h 乙酸铵流失率和物质热分解率

Fig. 5 The loss rate of ammonium acetate and the thermal decomposition rate of the substance after 6 h reaction at different temperatures with distillation reactor

2.4 氨气流速对蒸馏釜乙酸铵脱水反应的影响

调整氨气流速,反应温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$,原料配比与 2.3 节相同,蒸馏釜乙酸铵脱水反应时间与乙酰胺质量分数变化关系如图 6A 所示。图 6A 表明,提高氨气流速可以进一步提高反应后乙酰胺的平衡质量分数。氨气流速为 100 mL/min 时,反应 6 h 后乙酰胺的质量分数为 78.37% ;氨气流速提高至 400 mL/min 后,经过 6 h 反应乙酰胺质量分数达到了 86.17% 。较高的氨气流速使反应体系内氨浓度增加,提高了氨与乙酸结合形成乙酸铵的几率,从而使反应体系内反应物乙酸铵的质量分数增加,促进了乙酸铵脱水生成乙酰胺反应正向进行。图 6B 显示了在不同氨气流速下蒸馏釜反应中乙酰胺收率随反应时间变化的结

果。氨气流速从100 mL/min提高到300 mL/min,反应6 h后乙酰胺收率由56.10%提高至68.15%。进一步提高氨气流速至400 mL/min时,乙酰胺的收率稍有下降,为67.74%。对比氨气流速300和400 mL/min不同反应时间乙酰胺收率结果可以发现,二者的乙酰胺收率-反应时间曲线变化趋势基本一致。这主要是因为,在较快的氨气流速下,氨浓度增加促进了氨与乙酸生成乙酸铵的反应,但同时氨气流必然会带来一定量的乙酸,提高了反应过程中乙酸铵的流失率。

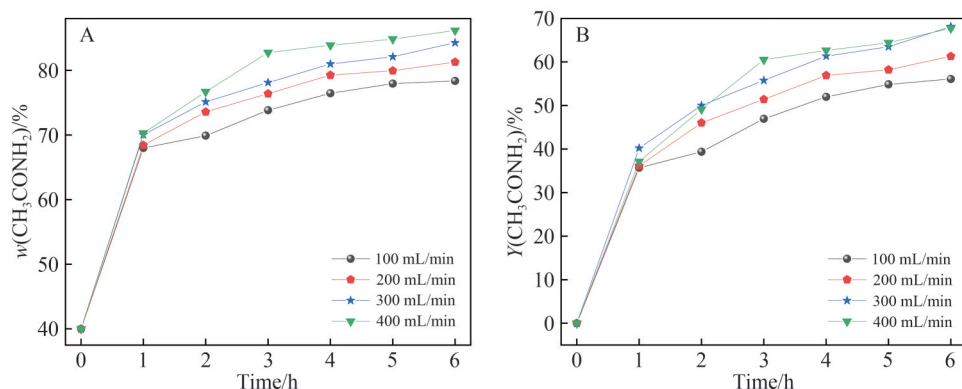


图6 蒸馏釜反应不同氨气流速乙酰胺质量分数(A)、收率(B)与反应时间的变化关系

Fig. 6 The relationship of acetamide mass fraction (A) and yield (B) against reaction time with different ammonia flow rate

如图7所示,氨气流速和乙酸铵流失率并不是简单的线性关系,而是受氨、乙酸结合生成乙酸铵速率和氨气流夹带乙酸流失速率的双重影响,前者促进乙酸铵脱水反应正向进行提高乙酰胺收率,后者造成反应物乙酸铵损失降低乙酰胺收率。当氨气流速为300 mL/min时,乙酸铵生成速率高于乙酸铵流失速率,所以得到了最高的乙酰胺收率。因此,以蒸馏釜反应形式进行乙酸铵脱水转化为乙酰胺反应时,适合的氨气流速需要根据反应工艺条件进行调整。从不同氨气流速下反应热分解率结果来看,物质损失率与氨气流速基本没有关系,主要还是受反应温度影响。

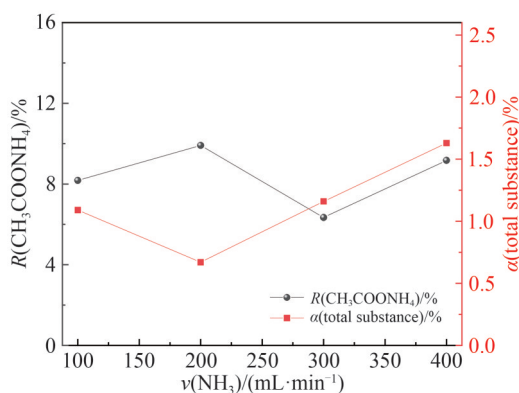


图7 不同氨气流速下蒸馏釜反应6 h乙酸铵流失率和物质热分解率

Fig. 7 The loss rate of ammonium acetate and the thermal decomposition rate of substance after 6 h reaction at different ammonia flow rates with distillation reactor

2.5 KET合成水相乙酰胺催化剂再生转化连续反应精馏实验

根据上述实验结果,构建了一套连续进出料的反应精馏装置,塔釜体积2 L,填料式精馏柱高1 m,内径25 mm,理论塔板数30块。反应原料为用乙酰胺-乙酸铵为催化剂合成KET后经分液得到的水相,预热至80℃从第10块板处进料,氨气从塔釜内部通入。反应期间通过调节进料量、回流比、氨气流量和塔釜加热功率控制塔顶温度为90~95℃,以防止乙酸流失。体系稳定后,进料量为760.0 g/h,塔顶出

料量为 554.4 g/h,温度 93 ℃;塔釜出料量为 248.7 g/h,温度 168 ℃;氨气流量为 650 mL/min,回流比为 0.1,进出料的物质组成分析结果如表 1 所示。

表 1 连续反应精馏实验进出料组成物质的质量分数

Table 1 Composition mass of introduction and discharge in continuous distillation experiment

<i>w</i> (composition)/%	Feedstock/%	Bottom product/%	Overhead product/%
CH ₃ CONH ₂	18.01	83.61	0
CH ₃ COONH ₄	20.09	1.22	0
MEK	1.52	0	2.08
KET	0.78	0	1.06
H ₂ O ₂	53.39	0	83.70
NH ₃	6.21	0	13.16
CH ₃ COOH	0	15.17	0

根据表 1 可知,KET 合成后的水相中乙酰胺和乙酸铵的物质的量比为 1.17:1,经过反应精馏装置进行催化剂脱水转化处理后塔釜出料的再生回用催化剂比例提升至 5.27:1(乙酸视为乙酸铵)。根据各料流乙酰胺、乙酸铵和乙酸浓度计算再生转化乙酰胺收率为 60.74%,催化剂热分解所导致的损失率为 2.56%。上述结果说明在此工艺条件下,利用该反应精馏装置可一步连续性完成 KET 合成反应后水相中 KET、MEK 和水的分离以及乙酰胺催化剂的再生转化回收。

3 结 论

分别用间歇釜和蒸馏釜开展了乙酸铵脱水反应生成乙酰胺实验,考察因素包括反应温度、反应时间和氨气流速,系统地探究了反应方式和反应条件对乙酸铵水解反应中乙酰胺的化学平衡浓度和收率的影响,同时研究了反应温度与热分解率的关系。在反应过程中,通过蒸馏釜及时将水排除体系外,能够推动乙酸铵脱水反应正向进行,显著提升乙酰胺的平衡质量分数和收率。适合的工艺条件为:反应温度 160~170 ℃,氨气流速 300 mL/min,反应时间 3~4 h,此时乙酰胺收率和质量分数分别可达 60% 和 80% 以上。基于实验结果,建立了连续化反应精馏装置,成功实现了 KET 合成后水相中的催化剂再生转化与回收,在塔釜得到了乙酰胺质量分数为 83.61% 的回收催化剂,乙酰胺收率为 60.74%。结果弥补了 H₂O₂ 法水合肼生产工艺中催化剂再生转化回用研究的缺失,为该工艺的工业化应用提供了较为完善的数据支持。

参 考 文 献

[1] 汪多仁. 水合肼的开发与应用[J]. 现代农药, 2002, 1(2): 38-40.
WANG D R. Development and applications of hydrazine hydrate[J]. Mod Pestic, 2002, 1(2): 38-40.

[2] LI M, ZHOU Z Z, HU L, et al. Hydrazine hydrate intercalated 1T-dominant MoS₂ with superior ambient stability for highly efficient electrocatalytic applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(14): 16338-16347.

[3] GAO J Y, ZHANG Y, SUN Y, et al. A reversible redox-fluorescence switch based on Prussian blue and carbon quantum dots for dual-spectral detection of N₂H₄ and H₂O₂[J]. New J Chem, 2024, 48(36): 16026-16033.

[4] GARG B, BISHT T, LING Y C, et al. Colorimetric recognition of hydrazine in aqueous solution by a bromophenol blue-tethered ion-pair-like ratiometric probe[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2021, 251: 119456.

[5] LI Z, DENG X, WU S, et al. Hydrazine hydrate and dissolved oxygen-triggered near-infrared chemiluminescence from CuInS₂@ZnS nanocrystals for bioassays[J]. Anal Chem, 2021, 93(25): 8931-8936.

[6] ZHAO J, WANG G, GAO Y, et al. Modulating the electronic structure of α-Fe₂O₃ by doping atomically dispersed Ce for the transfer hydrogenation of nitroaromatics using stoichiometric hydrazine hydrate[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2023, 11(13): 5195-5205.

[7] 叶浙平, 徐国文. 水合肼合成工艺进展[J]. 浙江化工, 1998, 29(2): 9-12.
YE Z P, XU G W. Advances in hydrazine hydrate synthesis technology[J]. Zhejiang Chem Ind, 1998, 29(2): 9-12.

- [8] 郑淑君. 水合肼的发展、现状、展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(1): 5.
ZHENG S J. Progress, current status, and future perspectives of hydrazine hydrate[J]. Chem Propellants Polym Mater, 2005, 3(1): 5.
- [9] 沈俊, 田恒水, 朱云峰, 等. 水合肼中间体丁酮连氮的合成工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(3): 3.
SHEN J, TIAN H S, ZHU Y F, et al. Research on the synthesis process of methyl ethyl ketazine as a hydrazine hydrate intermediate[J]. Fine Chem Intermed, 2008, 38(3): 3.
- [10] 王韬. 过氧化氢法制备水合肼的工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2007.
WANG T. Study on the preparation process of hydrazine hydrate by hydrogen peroxide method[D]. Shanghai: East China University Science Technology, 2007.
- [11] 权小刚. 水合肼及其中间体丁酮连氮合成工艺的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
QUAN X G. Study on synthetic processes of hydrazine hydrate and its intermediate methyl ethyl ketazine[D]. Shanghai: East China University Science Technology, 2015.
- [12] 顾春思, 王涛, 田恒水. 过氧化氢法合成丁酮连氮的工艺研究[J]. 化学试剂, 2018, 40(1): 5.
GU C S, WANG T, TIAN H S. Study on the synthesis process of methyl ethyl ketazine by hydrogen peroxide method[J]. Chem Reag, 2018, 40(1): 5.
- [13] 林栋君. 丁酮连氮水解催化反应精馏工艺研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2013.
LIN D J. Research on the distillation process of catalytic hydrolysis of butanone azide[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2013.
- [14] 权小刚, 田恒水, 齐鸣斋. 丁酮连氮反应精馏制取水合肼工艺过程的研究[J]. 天然气化工, 2016, 41(2): 4.
QUAN X G, TIAN H S, QI M Z. Research on the process of producing hydrazine by distillation of dioxan nitroso reaction[J]. Nat Gas Chem Ind, 2016, 41(2): 4.
- [15] 王韬, 田恒水, 沈俊. 丁酮连氮水解制肼的工艺研究[J]. 广东化工, 2007, 34(7): 3.
WANG T, TIAN H S, SHEN J. Study on the hydrolysis process of methyl ethyl ketazine for hydrazine production[J]. Guangdong Chem Ind, 2007, 34(7): 3.
- [16] 沈俊, 田恒水, 朱云峰, 等. 丁酮连氮水解制水合肼的工艺研究[J]. 广东化工, 2008, 35(9): 3.
SHEN J, TIAN H S, ZHU Y F, et al. Study on the hydrolysis process of methyl ethyl ketazine for hydrazine hydrate production[J]. Guangdong Chem Ind, 2008, 35(9): 3.
- [17] 吴晓旺. 丁酮连氮水解反应精馏工艺的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2013.
WU X W. Study on reactive distillation process for methyl ethyl ketazine hydrolysis[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2013.
- [18] 李柏春, 孟楷, 吴晓旺, 等. 丁酮连氮高压非催化水解制肼动力学研究[J]. 河北工业大学学报, 2014(1): 5.
LI B C, MENG K, WU X W, et al. Kinetic study on non-catalytic hydrolysis of methyl ethyl ketazine to hydrazine under high pressure[J]. J Hebei Univ Technol, 2014(1): 5.
- [19] 范宁. 水合肼生产工艺的研究与开发[D]. 青岛: 山东科技大学, 2016.
FAN N. Research and development of hydrazine hydrate production technology[D]. Qingdao: Shandong University Science Technology, 2016.
- [20] 周永红. 国外先进的水合肼生产工艺[J]. 湖南化工, 1995, 25(4): 1-5.
ZHOU Y H. Advanced hydrazine hydrate production technologies abroad[J]. Hunan Chem Ind, 1995, 25(4): 1-5.
- [21] 乔治斯·布伦, 雷米·L·朱林, 让-菲利普·里卡德. 肼的制备方法: 中国, 1252403A[P]. 2000-05-10.
GEORGES B, REMY L J, JEAN-PHILIPPE R. Process for preparing hydrazine: CN, 1252403A[P]. 2000-05-10.
- [22] 任丽君, 刘喆, 武金丹, 等. 一种水合联氨中间体合成用催化剂的回收方法: 中国, 114380708A[P]. 2022-04-22.
REN L J, LIU Z, WU J D, et al. Recovery method of catalyst for synthesis of hydrazine hydrate intermediate: CN, 114380708A[P]. 2022-04-22.
- [23] 熊英, 湛昌国. 甲酰胺碱性水解历程与活化自由能的理论计算[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2004, 38(3): 344-346.
XIONG Y, ZHAN C G. Theoretical calculation of alkaline hydrolysis mechanism and activation free energy for formamide[J]. J Cent China Norm Univ (Nat Sci Ed), 2004, 38(3): 344-346.

Regeneration and Conversion of the Acetamide-Ammonium Acetate Catalytic System in the H₂O₂-Based Hydrazine Hydrate Production Process

JIAN Guang-Hui¹, YANG Fan^{2*}, BAI Hong-Xin², WANG Yang², JIA Li-Ming², REN Bao-Yi¹

¹(College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110000, China)

²(Sinopec (Dalian) Petrochemical Research Institute, Dalian 116000, China)

Abstract In order to study the recycle process of amide catalyst in the production of hydrazine hydrate by H₂O₂ method, the effects of reaction form, temperature, time, and ammonia flow rate process conditions on reaction equilibrium and acetamide yield were investigated for the dehydration of ammonium acetate to acetamide. The results showed that adopting a distillation reactor can significantly improve the reaction efficiency. The yield of acetamide can reach over 60% with a mass fraction (w) of no less than 80% after 3~4 h of reaction at 160 °C, 300 mL/min ammonia flow rate. In addition, a continuous distillation experiment was conducted. The conditions were as follows: the introduction of the aqueous phase from methyl ethyl ketazine synthesis was into the reactor at a rate of 760.0 g/h, an ammonia flow rate was 650 mL/min, and a reflux ratio was 0.1. After the system stabilizes, the temperature of head was 93 °C, and 554.4 g/h of distillate were collected overhead; The temperature of the boiler was 168 °C, and 248.7 g/h of recycled catalyst were obtained by draining the boiler which the mass fraction of acetamide is 83.61%.

Keywords H₂O₂ method; Hydrazine hydrate; Recycle of catalyst; Dehydration of ammonium acetate; Acetamide; Reactive distillation

Received 2025-03-20; Accepted 2025-06-23

Supported by the Joint Project of Science and Technology Planning of Liaoning Province (No. 2024JH2/102600226)