

文章编号: 1005—8893 (2002) 03—0001—04

Hofmann 降解法合成对苯二胺^{*}

单玉华, 邬国英, 魏科年, 李为民

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对由对苯二甲酰胺经 Hofmann 降解反应合成对苯二胺的过程进行了研究。考察了反应介质、原料配比、NaClO 质量分数、反应温度及时间等因素对目的产物收率的影响。结果表明: 投料物质的量配比为对苯二甲酰胺 : NaClO ($w=9.1\%$) : NaOH = 0.05 : 0.115 : 0.22, 反应工艺是先在 12℃ 反应 75 min, 后在 35℃ 反应 1 h, 再在 80℃ 反应 30 min。结果为反应转化率 97.5%、产品摩尔收率 85.1%。

关键词: Hofmann 降解; 对苯二胺; 对苯二甲酰胺

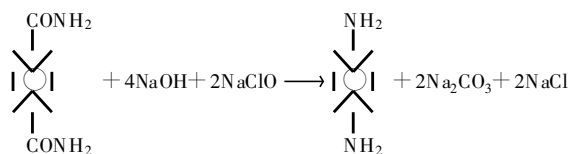
中图分类号: TQ 246.3

文献标识码: A

对苯二胺是一种重要的精细化工中间体, 它被广泛用于制造染料、橡胶防老剂、汽油阻聚剂、塑料抗氧剂、染发剂、显影剂、化学分析及有机合成等领域, 它还是高性能材料芳香族聚酰胺的主要原料。

已见文献报道的对苯二胺合成方法主要有: 对硝基苯胺铁粉或硫化物或硼氢化物还原法^[1~3]、对硝基苯胺催化加氢法^[4]、对二硝基苯催化加氢法^[5]、对氨基氯苯氨解法^[6]、对二氯苯氨解法^[7]、叠氮化合物分解法^[8]、氢醌或对氨基酚氨解法^[9]、对硝基苯胺电解法^[10]、对苯二甲酰胺 Hofmann 降解法^[10~12] 等。其中, 对硝基苯胺铁粉或硫化物还原法是最早工业化的方法, 其工艺成熟, 但工艺路线长、成本高、污染严重。但我国目前仍有许多厂家该法生产对苯二胺, 造成严重的环境污染。对硝基苯胺硼氢化物还原法和叠氮化合物分解法成本高, 无工业化价值。电解法成本也较高, 缺乏工业竞争力。对氨基氯苯、氢醌或对氨基酚氨解法污染小, 但成本较高、技术要求也高。对硝基苯胺、对二硝基苯催化加氢法基本无污染, 成本相对较低, 但技术要求高、操作危险。对二氯苯氨解法原料易得、成本低、污染小, 但技术要求高, 宜于大规模

生产, 有较强的工业竞争力。对苯二甲酰胺 Hofmann 降解法可以廉价的 PTA 为原料, 经酯化、酰胺化、降解等反应步骤合成对苯二胺 (Hofmann 反应式如下)。该工艺污染较小、设备简单、技术要求低, 而且为大石化产品 PTA 提供了一条有益的延伸加工途径, 宜于中小企业进行生产。



PTA 为起始原料的工艺中, Hofmann 降解反应是最为关键的一步。因此, 我们对对苯二甲酰胺 Hofmann 降解反应工艺及反应条件进行了深入的研究。

1 实 验

1.1 原 料

对苯二甲酰胺自制 (HPLC 分析其纯度大于 99.0%), 甲醇、无水乙醇、丁酮都为分析纯, 氢氧化钠为优级纯, 次氯酸钠为实验室自制。

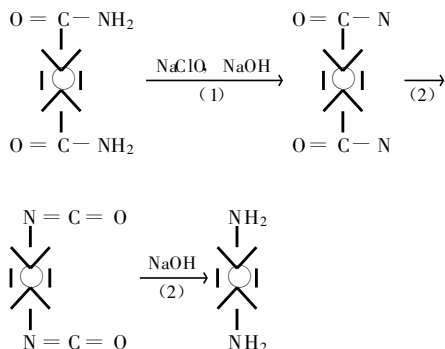
* 收稿日期: 2002—05—28

基金项目: 中国石油化工总公司基金资助 (299007)

作者简介: 单玉华 (1965—), 男, 江苏东台人, 博士生, 副教授, 主要研究方向为有机化工工艺与催化。

1.2 反应原理

对苯二甲酰胺的 Hofmann 降解反应历程包括生成氮宾、氮宾重排为异氰、异氰脱羧生成对苯二胺等三步反应（反应过程如下）。



1.3 实验操作

在带回流的四口烧瓶中加入溶剂、对苯二甲酰胺、NaOH。反应的第一步是在低温下加入次氯酸钠溶液，低温下反应一定时间后，升温进行第二步重排反应，然后进一步升高温度进行脱羧反应。反应结束后将反应液过滤，滤渣为未反应的原料。根据干滤渣量计算转化率。滤液在常压回收溶剂，然后用氯仿萃取。萃取相趁热部分溶剂后结晶。所得产品称重后用 HPLC 分析其纯度。

1.4 分析方法

定性分析采用岛津 IR-460 型红外光谱仪。定量分析用 WATERS 高压液相色谱仪（HPLC）。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

对苯二甲酰胺不溶于水，为使反应顺利进行，实验是在反应中引入了一些有机溶剂，不同溶剂对反应结果的影响列于表 1。

表 1 溶剂对降解反应的影响

溶剂	用量/mL	结果（对苯二胺收率，Y）
水	100	反应 32 min 后悬浮物明显溶解，Y=76.0%
甲醇	100	反应 15 min 后悬浮物明显溶解，Y=85.7%
乙醇	100	反应 24 min 后悬浮物明显溶解，Y=79.3%
丁酮	100	基本不反应

说明①投料物质的量配比为对苯二甲酰胺：NaClO（w=7.2%）：NaOH=0.05：0.112：0.22；②反应工艺条件是：先在 10℃反应 75 min，后在 30℃反应 1 h，再在 80℃反应 30 min。

由表 1 看出甲醇是较适宜的溶剂，不但反应

快，而且价廉、易回收利用。

2.2 NaClO 质量分数的影响

NaClO 质量分数高低影响 NaClO 的稳定性和氧化性，还影响反应体系中水与甲醇的比例，从而影响反应结果。实验中考察了 NaClO 质量分数对产品收率的影响。结果列于表 2。

表 2 NaClO 质量分数对对苯二胺收率的影响

NaClO 质量分数，%	5.9	7.2	9.1	12.5
Y，%	85.7	86.5	87.5	81.1

说明①NaOH（9 g）溶于水，通 Cl₂ 控制 0~5℃。根据吸 Cl₂ 量由化学计量比换算成 NaClO 质量分数；②投料物质的量配比和反应条件与表 1 中相同。

由表 2 可以看出用 75 mL H₂O 溶解 9 g NaOH 比较适宜。所制 NaClO 质量分数约为 9.1%。也就是说以 w（NaClO）=9.1%水溶液为原料较好。

2.3 第一步反应工艺条件的优化

在对苯二甲酰胺 Hofmann 降解制对苯二胺中，第一步生成酰基氮宾是 Hofmann 反应的关键步骤，因此实验中对该步反应的条件进行了正交实验。因素水平及试验结果的分析如表 3、表 4。

表 3 正交试验因素水平表

序号	A：NaClO/mol	B：NaOH/mol	C：温度/℃	D：时间/min
1	0.105	0.22	5	15
2	0.115	0.24	12	45
3	0.125	0.26	19	75

说明：对苯二甲酰胺用量为 0.050 mol。重排反应条件为 30℃、1 h，脱羧为 80℃、30 min。

表 4 正交试验结果与分析

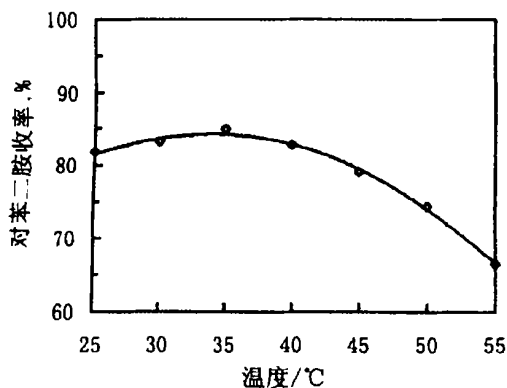
	N	A	B	C	D	Y, %
	1	1	1	3	2	63.4
	2	1	2	1	1	62.3
	3	1	3	2	3	68.2
	4	2	1	2	1	84.6
	5	2	2	3	3	85.3
	6	2	3	1	2	78.2
	7	3	1	1	3	69.6
	8	3	2	2	2	64.3
	9	3	3	3	1	61.9
K_1	193.9	217.6	210.1	208.8		
K_2	248.1	211.9	217.1	205.9		
K_3	195.8	208.3	210.6	223.1		
R	54.2	9.3	7.0	17.2		

由极差分析可看出，在本实验考察的范围内，NaClO 用量的影响最为显著。这是因为其用量较小时，反应不完全，其用量过大时引起连串副反应而导致收率低。所以说第一步反应的适宜条件为 A₂B₁C₂D₃。即：0.05 mol 对苯二甲酰胺，

0.115 mol NaClO, 0.24 mol NaOH, 12 °C 反应 75 min。

2.4 重排温度的考察

重排反应的温度控制对此步反应至关重要, 温度过低, 反应难以发生, 温度过高会引起生成脲的副反应, 导致对苯二胺收率降低。实验中, 在 20 ~ 50 °C 范围内考察了温度对收率的影响, 结果如图 1 所示。



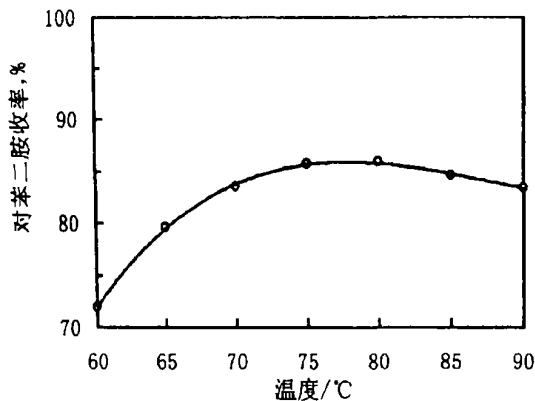
第一步反应条件是: 0.05 mol 对苯二甲酰胺, 0.115 mol NaClO, 0.24 mol NaOH, 12 °C 反应 75 min。

图 1 重排温度的影响

由图 1 看出在 35 °C 左右重排是较适宜的。

2.5 脱羧温度的考察

实验中在 60 ~ 80 °C 范围内考察了脱羧温度对对苯二胺收率的影响。结果如图 2 所示。



第一步反应条件是: 0.05 mol 对苯二甲酰胺, 0.115 mol NaClO, 0.24 mol NaOH, 12 °C 反应 75 min。第二步反应是在 35 °C 反应 1 h。

图 2 脱羧温度的影响 (脱羧反应时间为 30 min)

图 2 表明, 适宜的脱羧温度为 75 ~ 80 °C, 这可能是温度太高引起产品的连串副反应; 温度太低则脱羧反应不能顺利进行。

2.6 脱羧反应时间的考察

在 75 °C、80 °C 分别考察了脱羧时间对产品收率的影响, 结果列于下表 5。

表 5 脱羧反应时间对对苯二胺收率的影响

温度/°C	时间/min				
	10	20	30	40	50
75	48.7	72.3	85.7	84.0	83.1
80	46.9	74.7	85.9	84.7	82.6

说明: 其它反应条件同图 2。

结果表明在 75 ~ 80 °C 范围内反应 30 min 是适宜的。

2.7 放大实验及优化工艺条件的验证

将对苯二甲酰胺投料量扩大至 0.2 mol (33 g), 投料物质的量配比为: 对苯二甲酰胺 : NaClO ($w = 9.1\%$) : NaOH = 0.05 : 0.115 : 0.22。反应工艺是先在 12 °C 反应 75 min, 后在 35 °C 反应 1 h, 再在 80 °C 反应 30 min。结果为反应转化率 97.5%; 产品摩尔收率 85.1%; 产品纯度大于 97.0%。

3 结 论

对苯二甲酰胺经 Hofmann 降解合成对苯二胺其适宜的反应工艺条件是: 投料物质的量配比为对苯二甲酰胺 : NaClO ($w = 9.1\%$) : NaOH = 0.05 : 0.115 : 0.22, 反应工艺是先在 12 °C 反应 75 min, 后在 35 °C 反应 1 h, 再在 80 °C 反应 30 min。结果为反应转化率 97.5%、产品摩尔收率 85.1%。

参考文献:

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology [M]. 3rd ed. Vol 2. New York: John Wiley & Sons Inc. 1978. 348—355.
- [2] 傅启民. 年产 20 吨对苯二胺中试设计及实验 [J]. 安徽化工, 1993, (1): 28—30.
- [3] Joshi M V. Catalysis by Heteropolyacids [J]. J Catal, 1989, 120 (2): 282—285.
- [4] 叶惠仁. 加氢法合成对苯二胺的研究 [J]. 辽宁化工, 1993, (5): 45—46.
- [5] 洪仲苓. 有机化工原料深加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 593—596.
- [6] 李宽意. 低压加氢合成对苯二胺 [P]. 中国专利. 1116619, 1996.

- [7] 杨加留. 对苯二胺合成工艺 [J]. 染料工业, 1989, (6): 37—38.
- [8] David S. Adhesive Composition and Preparation [P]. US Patent: 4336298, 1982.
- [9] 高全昌, 陈栓虎, 王卫东. 电化学法合成对苯二胺 [J]. 辽宁化工, 1995, 2: 34—35.
- [10] Zengel H G, Bergfeld M J. Preparation of p-Phenylenediamine from Terephthalic Ester [P]. Ger Patent: 2216115, 1973.
- [11] Zengel H G, Bergfeld M J. Preparation of p-Phenylenediamine from Terephthalic Ester [P]. Ger Patent: 2216117, 1973.
- [12] Zengel H G, Bergfeld M J. Preparation of p-Phenylenediamine from Terephthalic Ester [P]. Ger Patent: 2216028, 1973.

Synthesis of 1, 4-Benzenediamine by Hofmann Degradation Reaction

SHAN Yu-hua, WU Guo-ying, WEI Ke-nian, LI Wei-ming

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: 1, 4-Benzenediamine was prepared by Hofmann degradation of 1, 4-benzenedicarboxamide. Factors affecting the reaction result, such as solvent, charge ratio, concentration of sodium hypochloride, reaction temperature and reaction time, were investigated. The suitable charge molar ratio is: 1, 4-benzenedicarboxamide :NaClO ($w=9.1\%$) :NaOH=0.05 :0.115 :0.22. The reaction was carried out at 12 °C for 75 minutes firstly, 35 °C for 1 hour secondly, and 80 °C for 30 minutes finally. The conversion of 1, 4-benzenedicarboxamide could reach 97.5% and the molar yield of 1, 4-benzenediamine was 85.1%.

Key words: 1, 4-benzenediamine; 1, 4-benzenedicarboxamide; Hofmann degradation reaction

简 讯

“重油催化裂化柴油非加氢精制技术”通过江苏省科技厅组织的鉴定

由我院化工系杨基和副教授主持研究的“重油催化裂化柴油非加氢精制技术”近日通过江苏省科技厅组织的鉴定。各项技术指标均达到预期要求, 该项技术达国内领先水平。

我国是柴油消耗大国, 随着其主要生产装置——重油催化裂化进料中渣油比例不断增大, 催化裂化柴油的安定性越来越差, 沉淀量大, 颜色变黑, 严重影响使用性能, 众多企业产生销售困难, 解决这一问题的根本办法是加氢精制。但随着柴油产量加大, 许多大型企业原有加氢能力不足, 一些中小企业由于加氢费用高, 操作条件苛刻难以采用。应泰州石油化工总厂(江苏陵光集团)和广东都斛燃料公司要求, 本单位对他们提供的裂化柴油样进行了非加氢精制研究。该研究技术的主要创新点为: 非加氢精制工艺中同时提供了萃取加吸附技术、吸附加抗氧剂技术、萃取加抗氧剂技术、减压蒸馏切割等4种技术, 可以根据柴油质量恶化的不同程度加以选用。并且后2种技术没有废气物排放, 不造成环境污染。

应用推广情况表明: 该技术使用范围广, 不但适用于炼油厂刚生产的柴油, 而且可用于加油站储存一定时间后质量明显劣化的柴油。由于所处理的油品属石蜡基原油和中东原油加工生成, 因此, 该技术在国内外有着广泛的推广应用前景。

科技处