

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0001—03

# 对苯二甲酸法合成对苯二甲酰胺的工艺研究<sup>\*</sup>

单玉华, 李为民, 魏科年, 邬国英

(江苏石油化工学院 精细化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 研究了对苯二甲酸法合成对苯二甲酰胺的反应过程, 考察了溶剂、温度、时间等反应条件对目的产物收率的影响。结果表明合成对苯二甲酰胺的优化条件为: 用适量的乙二醇溶解对苯二甲酸二甲酯, 60℃常压通氨气反应 8 h, 对苯二甲酰胺收率可达 94%。

**关键词:** 对苯二甲酸; 对苯二甲酰胺; 对苯二甲酸二甲酯; 酰胺化

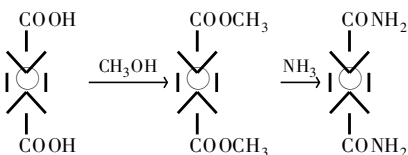
**中图分类号:** TQ 246.3

**文献标识码:** A

对苯二甲酰胺是农药、医药、合成材料及精细有机合成的中间体。德国专利<sup>[1]</sup>和欧洲专利<sup>[2]</sup>中报道了聚酯在乙二醇中加压氨解法制对苯二甲酰胺、莫芬珠等报道了对苯二甲酸乙二醇酯氨解法合成对苯二甲酰胺<sup>[3]</sup>。乙二醇酯氨解法由于受化学平衡的限制使产品对苯二甲酰胺的纯度不高、操作条件也比较苛刻。

近年来有文献报道用对苯二甲腈制对苯二甲酰胺。世界专利报道在铂络合物催化下由对苯二甲腈得高收率对苯二甲酰胺<sup>[4]</sup>、日本专利报道对苯二甲腈碱性条件下水解得高纯度、高收率的对苯二甲酰胺<sup>[5,6]</sup>、Kabalka George W 等报道了对苯二甲腈在过碳酸钠催化下合成对苯二甲酰胺<sup>[7]</sup>, 但以对苯二甲腈为原料成本较高。

本课题以对苯二甲酸 (PTA) 为原料, 经甲酯化、酰胺化等步骤合成对苯二甲酰胺 (反应过程如下)。由于酰胺化过程中甲醇不断蒸出, 使得反应不受平衡限制, 从而能获得高纯度、高收率的对苯二甲酰胺。



本文侧重对酰胺化反应过程进行研究和工艺条件进行优化。通过红外光谱法对产品进行定性、用 HPLC 法对产品定量。

## 1 试验部分

### 1.1 原 料

二甲基甲酰胺、乙二醇都为分析纯, 氨气为工业品。

### 1.2 实验操作

对苯二甲酸二甲酯的合成: 将 PTA 与甲醇以 1:3 质量比投入不锈钢高压釜, 并加入总物料质量 0.5% 的浓硫酸为催化剂, 在 120~130℃反应 4 h, 得到纯度为 (95~96)% 的对苯二甲酸二甲酯。

对苯二甲酰胺的合成: 在四口烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯、溶剂, 控制适当温度, 常压通入氨气。反应一定时间后停止通氨, 将产物过滤脱溶剂, 然后用水充分洗涤滤饼 (用 400 mL 水/10 g 滤饼洗 3~4 次)。所得固体产品在 120~130℃烘 (6~8) h, 称重, 用 HPLC 测产品纯度。进而计算收率。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2002—05—28

基金项目: 中国石油化工股份公司基金资助 (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。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 定性分析

采用岛津 IR—460 型红外光谱仪对对苯二甲酸和对苯二甲酰胺进行定性分析。

#### 1.3.2 定量分析

用高压液相色谱 (HPLC) 对酯和酰胺产品进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应溶剂的选择

原料对苯二甲酸二甲酯、NH<sub>3</sub> 分别为固态和气态, 为使两者有效地进行反应, 试验要选择适当的溶剂使对苯二甲酸二甲酯溶解后进行反应。试验结果如表 1。

表 1 溶剂对酰胺化反应的影响

溶剂	用量/mL	结果
DMF	100	可溶解反应物但基本无产品生成
乙二醇	100	反应物由透明变白色浑浊, 收率 92.8%

说明: 用 20 g 对苯二甲酸二甲酯, 65℃常压通氨气反应 8 h。

实验结果表明, DMF 与乙二醇虽都能溶解对苯二甲酸二甲酯, 但反应结果截然不同。在 DMF 中, 几乎无产品生成, 而在乙二醇中顺利得到产品。这表明强极性的乙二醇与 NH<sub>3</sub> 的氢键作用可能催化酰胺化反应。另外, 乙二醇能溶解原料对苯二甲酸二甲酯, 却不能溶解产品对苯二甲酰胺, 在反应过程中产品对苯二甲酰胺不断析出, 这样的反应结晶过程对反应的进行是有利的。所以, 选择乙二醇作为对苯二甲酸二甲酯的酰胺化反应溶剂是合适的。

### 2.2 工艺条件研究

#### 2.2.1 正交试验

实验中安排了如下的正交试验, 固定对苯二甲酸二甲酯用量为 20 g, 考察乙二醇用量 (A)、反应温度 (B)、反应时间 (C) 对生成对苯二甲酰胺 (Y) 的影响, 结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 因素水平表

水平	乙二醇用量/mL	温度/℃	时间/h
1	80	70	4
2	120	80	8
3	160	90	12

表 3 实验结果与分析

n	A	B	C	Y, %
1	1	1	3	81.1
2	1	2	1	50.0
3	1	3	2	71.6
4	2	1	2	91.7
5	2	2	3	83.1
6	2	3	1	54.0
7	3	1	1	66.3
8	3	2	2	87.3
9	3	3	3	80.9
K <sub>1</sub> 平均	67.6	79.4	56.8	
K <sub>2</sub> 平均	76.3	73.5	83.5	
K <sub>3</sub> 平均	78.2	68.8	81.4	
R	10.6	10.5	26.7	

由正交实验结果与数据分析可以看出, 溶剂用量、反应时间、反应温度都对反应结果有明显的影 响。随溶剂用量的增大, 收率也不断的增大, 但由 A<sub>2</sub> 至 A<sub>3</sub> 收率的变化已不明显, 而随反应温度的降低, 产品的收率明显增大。反应时间为 4 h 至 8 h, 产品收率明显增大, 为寻求最佳条件, 本文侧重对反应温度和时间作了进一步的考察。

#### 2.2.2 进一步优化

在正交实验的基础上, 选定 A<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 条件, 进一步考察 B 的影响。实验结果如表 4。

表 4 温度的影响

条件	60℃	50℃	30℃
收率, %	94.1	87.3	82.8

由实验结果看出, 最优的反应温度为 60℃。

选定 A<sub>3</sub> 和 60℃, 改变反应时间, 实验结果如表 5。

表 5 反应时间的影响

条件	6 h	8 h	10 h
Y, %	74.1	94.1	94.6

由实验结果来看, 4 h 反应可能不彻底, 收率明显低于反应 8 h 的反应结果, 而反应时间长达 10 h 也未明显增加收率。

综上结果认为酰胺合成的最佳条件为在适量的乙二醇中, 60℃反应 8 h, 收率可达 94% 以上。

#### 2.2.3 优化条件的验证

为验证优化的工艺条件, 将实验规模放大 4 倍, 并用回收溶剂, 重复实验 4 次, 结果如表 6。

表 6 放大及溶剂循环利用实验结果

试验号	1	2	3	4
Y, %	94.1	94.7	94.0	94.9

结果表明收率的重复性很好, 每次溶剂的回收率在 80% 左右。

### 3 结 论

(1) 乙二醇是对苯二甲酸二甲酯酰胺化反应的较好溶剂。

(2) 合成对苯二甲酰胺的优化条件为用适量的乙二醇溶解对苯二甲酸二甲酯, 60 °C通氨气反应 8 h, 对苯二甲酰胺收率可达 94 %以上。

#### 参考文献:

[1] Zengel H G, Bergfeld M J. Preparation of p-Phenylenediamine from Terephthalic Ester [P]. Ger Offen: 2216117, 1973-08

-23.

[2] Blakmon Kenerth Paul, Shafer Sheldor. Converting PET Scrap to Diamine Monomers [P]. EP: 365842, 1990-05-02.  
[3] 莫芬珠. 聚酯降解合成对苯二胺 [J]. 中国医药工业杂志, 1992, 8: 370-371.  
[4] Parkins Adrian Walter, Ghaffar Talit. Catalyst and Process For Preparing Amides [P]. WO: 9630379, 1996-10-03.  
[5] Dotain Masaharu, Qokawa Takashi. Preparation of Aromatic Carboxylic Acids Amides [P]. JP: 06 116221, 1994-04-26.  
[6] Dotain Masaharu, Qokawa Takashi. Manufacture of Aromatic Carboxylic Acids Amides [P]. JP: 06 128204, 1994-05-10.  
[7] Kabalka George W, Deshpande Sunil M, Nadgaonkar Prakash P. The Transformation of Nitriles Into Amides Using Sodium Percarbonate [J]. Synthetic Communication, 1990, 20 (10): 1 445-1 451.

### Study on the Synthesis of 1, 4-Benzenedicarboxamide from Terephthalic Acid

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

(Key Laboratory of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The process of dimethylterephthalate amidation to form 1, 4-benzenedicarboxamide was studied. It was found that ethyleneglycol was the suitable reaction medium. The suitable reaction conditions for 1, 4-benzenedicarboxamide synthesis were: using right quantity of ethyleneglycol to dissolve dimethylterephthalate, carrying out the reaction at 60 °C under normal pressure for 8 hours. Thus, the yield of 1, 4-benzenedicarboxamide is up to 94 %. And the 80 % of ethyleneglycol could be recycled.

**Key words:** terephthalic acid; 1, 4-benzenedicarboxamide; dimethylterephthalate; amidation