

# 间苯二胺水解法联产间苯二酚和间氨基苯酚的工艺研究

房玉香 王宁宁 王同亮 (寿光富康制药有限公司, 山东 潍坊 262700)

**摘要:** 间苯二酚和间氨基苯酚作为一种不可缺少的有机化工中间体和精细化工原料<sup>[1]</sup>, 不管是在医学方面, 还是在染料等方面的应用都较为普遍。间苯二胺在酸性条件下水解制备间氨基苯酚的方法, 有着设备简化、工艺短、操作简便、原料成本低、生产成本和技术成本高等优势。然而, 因为水解反应中采用盐酸作为催化剂, 面对高温和高压, 会反映出较强的腐蚀性, 给原料的选择带来难度, 不能很好的在工业化中实现。为解决上述问题, 本文通过研究水解法制备间苯二酚和间氨基苯酚的新工艺<sup>[2]</sup>。选用硫酸作为催化剂来进行操作, 以来减少反应物料带来的腐蚀性。

**关键词:** 间苯二酚; 间氨基苯酚; 间苯二胺水解法

## 1 间氨基苯酚和间苯二酚的概述

### 1.1 间氨基苯酚的性质

间氨基苯酚又称间羟基苯胺, 分子式为  $C_6H_7NO$ , 化学名称为 3-氨基苯酚, 分子量达到 109.12, 熔点达到 122~123℃; 在完全干燥之后, 纯间氨基苯酚为白色或淡黄色片状晶体, 除了在热水中比较易溶之外, 在乙醇和乙醚以及冷水中也易溶, 不溶于苯和汽油。它具有还原性, 只要接触到空气中的氧气就会容易产生氧化。当暴露在空气和阳光下时, 成品的颜色就会慢慢转化为黑色。

### 1.2 间苯二酚的性质

间苯二酚又称之为雷锁辛, 分子式为  $C_6H_6O_2$ , 化学上称为 1,3-苯二酚, 分子量为 110.11, 熔点达到了 109~112℃; 通过干燥之后的纯间苯二酚呈现出来的是无色或白色针状晶体或者为粉末, 味甜, 若是暴露在阳光或空气中则会逐渐转变为粉红色。除了易溶与水之外, 还包括在氯仿、四氯化碳、乙醇、乙醚, 不溶于苯、汽油。

### 1.3 间氨基苯酚的用途

间氨基苯酚作为不可缺少的有机化工中间体和精细化工原料, 不仅在医药、农药中具有较高的应用, 还在石化、染料等方面都普遍的运用到。在农药上, 间氨基苯酚可以和间羟基苯基氨基甲酸乙酯进行合成, 这个是产生甜菜安和甜菜宁不可缺少的原料。将这两种东西根据有关的比例来进行合成, 制作成为甜安宁。它可以作为低毒、残留少、有效、高选择性的甜菜除草剂; 间氨基苯酚也可用于合成 3-苄氧基-4-丁苯胺, 可作为抗球虫药物的主要原料; 也可以作为一种杀菌剂, 例如与灭锈胺、氟酰胺等进行合成作用。在医学上, 间氨基苯酚可作为一种中间体使用, 如在抗结核药物对氨基水杨酸中进行链接; 也可当作是一种拮抗剂和诊断剂, 如拮抗剂用于非去极化骨骼松弛剂, 诊断剂可用于重症肌无力; 间溴苯甲醚也可作为一种中间体, 用于抗癌、镇静、镇痛药物等。最近几年, 科技逐渐发展, 传真技术也越来越广泛, 间氨基苯酚在功能染料生产中的应用也较为

的普遍, 其中主要产品有传真纸、热敏和压敏记录纸。同时, 以氨基苯酚为原料, 首先合成 N,N-二甲基-3-氨基苯酚, 然后制备媒染剂、碱性染料和显影剂; 也可以在制造偶氮染料中间体 3-苯胺苯酚中运用; 同时, 广泛应用于生产抗氧化剂、稳定剂、色膜及毛棕、毛黄等毛皮染料。

## 2 间苯二胺水解反应过程研究

### 2.1 间氨基苯酚的合成方法

科技研究日益进步, 发展迅速, 不少科研工作者发明了很多优秀的间氨基苯酚制造工艺, 间苯二胺水解就是其中之一<sup>[3]</sup>。间苯二酚氨解法是国外(以日本为主)生产间氨基苯酚的重要措施, 也是国内外学者讨论的热点。1987年, 该方法首次研制成功, 该方法有着污染较小、工艺流程短、提高工业收率、副产物仅为水等优点。方法分为气相氨解和液相氨解, 然而, 因为最近几年间苯二酚市场价格持续上涨, 工业生产间苯二酚存在很大的风险。

#### 2.1.1 气相法氨解

以间苯二酚与十倍氨气相互合成, 以二氧化硅和 5% 摩尔浓度的氧化镓来当作催化剂, 在 320℃ 下制备间氨基苯酚和水, 5h 后, 从解法的结果来看, 间苯二酚的转化率可以突破到 26% 左右, 而间氨基苯酚的选择性可以突破到 96% 左右。但这种方式存在一个弊端, 那就是反应副产物在一定程度上会对催化剂造成影响, 进一步降低了催化剂的活性。研究人员使用了不同的催化剂来检验这一试验, 但问题一直没有得到解决。同时, 原料没有达到预期的转化率, 使得产品分离困难, 因此, 这种方法不能实现工业化生产。

#### 2.1.2 液相法氨解

因为在高温情况下, 气相氨水解催化剂会在一定程度造成低活性, 有些科研人员还做了其他的实验, 例如在低温或常温下进行。在没有催化剂的前提下, 氨解反应没有很理想, 副产物较多。因此, 近年来研究的重点是不断寻找液相氨水解催化剂, 从而可以进一步的加强

间苯二酚的转化率以及间氨基苯酚的工业收率。

## 2.2 水解反应机理研究

通过文献检索和初步的实验探讨,发现硫酸可以克服盐酸的缺点。本文以硫酸为催化剂,以间氨基苯酚和间二羟苯酚的选择性、收率和转化率为指标,对间苯二胺进行了研究。

### 2.2.1 实验目的

第一步是对间苯二胺水解制备间氨基苯酚和间苯二酚展开了有关的研究。按照实验结果,最优的反应温度和酸比可以通过间苯二胺的转化率和两种产物的选择性来预定;然后在进行下一项实验,得到了反应物的动力学数据,根据已知的定律得出了反应动力学方程,从而获得最优的反应条件。

### 2.2.2 实验药品和仪器

#### 2.2.2.1 实验药品

试剂1为间苯二胺,规格AR,形状棕色;试剂2为浓硫酸,规格AR,形状无色。

#### 2.2.2.2 实验仪器

反应器可以选择锆材料制成的反应釜,加热器由自动温度控制器调节以控制1500W电炉的反应温度,并在盐浴中进行加热。温度控制器选用XMTD数字显示自动温度控制器,温度控制在0~400℃范围内;测温仪为热电阻,分号-E;液相色谱仪选用戴安Summit高性能液相色谱仪。

#### 2.2.2.3 实验方式

##### 2.2.2.3.1 配制原料液

按照实验要求,硫酸溶液的浓度根据实际情况的进行配置;间苯二胺按照相关量来称取(按间苯二胺与硫酸的摩尔比)加入制备的硫酸-水混合液中,搅拌溶解所有间苯二胺。组装仪器,将配制好的间苯二胺硫酸溶液逐步添加到高压锆料反应器中,然后将高压锆料反应器进行密封,用氮气置换3次。

##### 2.2.2.3.2 水解反应

设置反应温度并开始搅拌,使得水解反应温度可以维持原状,在高温高压反应器中,原料液在规定的时间内作出反应后,立马将反应器从套管中拿出,与此同时,物料需要采用冷却水进行冷却。

##### 2.2.2.3.3 产物分析

因为反应是在高温高压下实施的,且材料具有腐蚀性等因素,因此在降低反应物的温度和压力后,选择取样进行分析。当反应器温度指示没有达到80℃时,需要对水解物做取样分析。

### 2.2.2.4 实验结果和分析

#### 2.2.2.4.1 实验结果

从实际产率,转化率,间苯二酚和间氨基苯酚的各自产率以及焦油的量能够得出,最佳水解条件为反应温

度210℃,酸比2.0。当酸浓度为19%时,反应温度达到了210℃,酸比为2.0,水解效果最佳。同时,对于反应时间在两者的收率和转化率上产生的影响作出了有关的分析,得到了反应物和产物浓度随时间的变化。在水解条件下,随着水解时间的增长,间苯二胺的转化率也出现了明显的提高,但是,会出现间氨基苯酚转化为间苯二酚的现象,从而造成间氨基苯酚产率逐渐降低。因此,在这种条件下,反应时间对水解产物的组成有很大影响。

#### 2.2.2.4.2 结果分析

水解时间大于4h,转化率达到95%左右,焦油含量也达到了4%~6%,尚未转化为间苯二胺的有4%~5%。可见,在酸比、酸浓度和反应温度恒定的条件下,必须调整间苯二酚与间氨基苯酚的形成比,以最大限度地提高这两者之间的配比和市场需求,以最大限度地发挥经济效益。因为水解时间对其转化率具有一定的决定性,对其生成率也具有决定性<sup>[4]</sup>,所以,对于该状况采取了具体的实验研究,确定了酸浓度达到19%左右,反应温度达到210℃的水解条件对不同的反应时间实施考察。另外,水解时间可调在4h以上,但水解时间不宜太短。反应时间尚未增长,间苯二胺转化率低;其水解速率也出现了显著的停滞,间氨基苯酚向间苯二酚的转化将继续降低间氨基苯酚的产率。结果表明,在酸浓度达到了19%,酸比为2.0,反应温度达到210℃时,间苯二胺的转化率可达95%以上,焦油含量为4~6%,未转化间苯二胺的转化率为4~5%℃反应时间为4h。

## 3 总结

本文对硫酸水解制备间苯二酚和间氨基苯酚的新工艺进行了系统性的研究。实验证明硫酸可以代替盐酸来用作于水解反应的催化剂。为了将原有工艺发挥出更大的价值,应该要注重水解反应对设备带来的腐蚀性,降低水解工艺在设备上的运用成本,将工艺的价值充分展现,<sup>[5]</sup>为间苯二胺水解制备间氨基苯酚和间苯二酚的进一步研究和工业化生产提供技术支持。

### 参考文献:

- [1] 沈立平. 间苯二酚产业现状及发展动态 [J]. 精细与专用化学品, 2007(Z1):28-32.
- [2] 祁宏祥. 间苯二胺水解制备间苯二酚工艺研究 [J]. 山西化工, 2012,32(05):18-21.
- [3] 何旭斌, 王新武, 陶建国, 等. 间苯二胺连续水解生产间苯二酚的工艺, CN101735019A [P]. 2010.
- [4] 陈苏, 汤文岐, 周振方, 等. 一种间苯二胺水解生产间苯二酚的工艺, CN103848724A [P]. 2014.
- [5] 杜成平, 贺龙海, 任清华, 等. 一种间苯二胺水解合成间苯二酚的装置, CN206069734U [P]. 2017.