

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 5 月 5 日 (05.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/088300 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 211/51 (2006.01) C07C 209/56 (2006.01)

C07C 209/58 (2006.01) C07C 209/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/129930

(22) 国际申请日: 2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202011177040.5 2020 年 10 月 29 日 (29.10.2020) CN

(71) 申请人: 山东兴强化工产业技术研究院有限公司 (SHANDONG XINGQIANG CHEMICAL INDUSTRY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD) [CN/CN]; 中国山东省东营市东营港经济开发区港城路万达海港城, Shandong 257000 (CN)。 青岛科技大学 (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。

(72) 发明人: 田达 (TIAN, Da); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 张晓谦 (ZHANG, Xiaoqian); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 米鹏 (MI, Peng); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 魏凤 (WEI, Feng); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 陈琦 (CHEN, Qi); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 鲁琳琳 (LU, Linlin); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 冯维春 (FENG, Weichun); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。 邢文国

(XING, Wenguo); 中国山东省青岛市崂山区松岭路 99 号, Shandong 266061 (CN)。

(74) 代理人: 济南克雷姆专利代理事务所 (普通合伙) (JINAN CLAIM PATENT AGENCY OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国山东省济南市工业南路 100 号枫润大厦 A504, Shandong 250014 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR M-PHENYLENEDIAMINE

(54) 发明名称: 一种间苯二胺的制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of petrochemical organic synthesis, and in particular, to a preparation method for m-phenylenediamine. m-Phenylenediamine is prepared by using m-phthalodinitrile as a reaction raw material and performing a two-step reaction of catalytic hydrolysis amidation and Hofmann degradation. The key technical problems such as large safety hazards and environmental pollution in the production process due to the fact that dangerous processes of nitration and hydrogenation are involved in the process of producing m-phenylenediamine by means of traditional processes of benzene nitration and hydrogenation are solved. Nitration and hydrogenation reactions are not involved in the process, the reaction temperature is low, the reaction is mild and easy to control, the yield reaches above 80%, and the product purity reaches above 95%.

(57) 摘要: 属于石油化工有机合成技术领域, 具体涉及一种间苯二胺的制备方法。以间苯二腈为反应原料, 经催化水解酰胺化、霍夫曼降解两步反应制得间苯二胺。解决了传统工艺苯硝化加氢生产间苯二胺过程中, 由于涉及硝化和加氢的危险工艺, 生产过程安全隐患大、环境污染等关键技术难题, 该工艺不涉及硝化和加氢反应, 反应温度低, 反应温和, 易于控制, 收率达 80% 以上, 产品纯度高达 95% 以上。



WO 2022/088300 A1

一种间苯二胺的制备方法

技术领域

本发明属于石油化工有机合成技术领域，具体涉及一种间苯二胺的制备方法。

技术背景

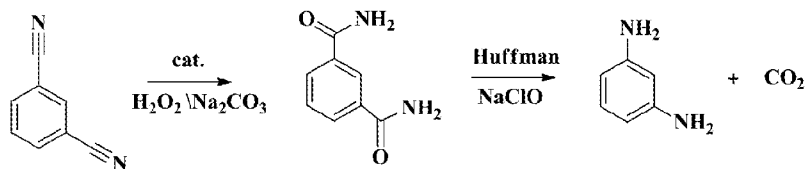
间苯二胺为白色针状结晶，熔点为 62-63℃，是已知的石油、染料、颜料、医药、农药、建筑辅料等相关领域用途极为广泛的大宗精细化学品。传统的制造工艺采用苯作为起始原料，工艺过程涉及硝酸/硫酸强腐蚀性介质中的双次硝化反应，以及后续金属催化和/或高压加氢双次还原反应（铁粉还原或催化加氢、CN108164425、CN107540554），危险性大，江苏省响水间苯二胺生产企业爆炸事故是此类工艺高危风险的体现。

铁粉还原法虽然工艺简单，但产生大量难以处理的铁泥和废水，且收率较低约 70%左右；催化加氢法虽然具备三废少，收率高等优点，但使用的催化剂基本为贵金属，生产工艺成本高，且市场在售间苯二胺品质不高，迫切需要绿色环保、安全可靠，环保节能的间苯二胺制备方法。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的是提供一种间苯二胺的制备方法，该方法以间苯二腈为原料，经催化水解酰胺化、霍夫曼降解两步反应制得。该工艺过程不涉及硝化和加氢反应，反应温度低，反应温和，易于控制，产品收率高，纯度高，成本低。

具体的合成路线为：



包括如下步骤：

（1）将间苯二腈溶于溶剂中，向其中加入无水碳酸钠和双氧水，60~80℃反应，反应完毕，反应液经过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺。

（2）氮气保护下，将次氯酸钠溶于水，加入异邻苯二甲酰亚胺，反应完毕，得间苯二胺。

步骤（1）中，无水碳酸钠为间苯二腈质量的 5~10%；以纯物质的摩尔比计，间苯二腈： H_2O_2 =1:1.1~1.4。所述溶剂为二甲基亚砜，其加入量为间苯二腈质量的 10~15 倍。反应时间为 4~5h。反应温度优选为 60~65℃，反应时间优选为 3~3.5h。

步骤（2）中，以纯物质的摩尔比计，异邻苯二甲酰亚胺：次氯酸钠=1:2.2~2.5。

步骤（2）中，控制异邻苯二甲酰亚胺的加料温度为-5-20℃，快速搅拌下加入异邻苯二

甲酰亚胺，加料完毕保温反应 2h，然后再升温至 40~50℃反应 2~3h。

霍夫曼降解反应得到反应液，溶剂萃取、蒸馏得纯品间苯二胺。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：解决了传统工艺苯硝化加氢生产间苯二胺过程中，由于涉及硝化和加氢的危险工艺，生产过程安全隐患大、环境污染等关键技术难题，该工艺不涉及硝化和加氢反应，反应温度低，反应温和，易于控制，成本低，收率达 80%以上，产品纯度高达 95%以上。

具体实施方式

为了更好的理解本发明的技术方案，以下通过实施例形式的具体实施方式，对本发明的上述内容做进一步的详细说明，但不应将此理解为本发明是对上述内容的限定。

实施例 1

64g 间苯二腈溶于 700g 二甲基亚砷中，向反应液一次加入无水碳酸钠 6.4g、32%双氧水 74g，然后 60℃催化水解反应 5h，反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 74.0g；

氮气保护下，首先将 77.8g 次氯酸钠溶解于水中，快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺，控制加料温度为-5℃，加料完毕保温反应 2h，然后再升温至 50℃发生霍夫曼降解反应。3h 反应完毕后降至常温，萃取蒸馏得产品间苯二胺 44.6g，收率以间苯二腈计为 82.6%，产品间苯二胺经气相色谱检测纯度为 96.8%。

实施例 2

64g 间苯二腈溶于 700g 二甲基亚砷中，向反应液一次加入无水碳酸钠 6.4g、32%双氧水 74g，然后 80℃催化水解反应 5h，反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 73.5g；

氮气保护下，首先将 75.3g 次氯酸钠溶解于水中，快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺，控制加料温度为 20℃，加料完毕保温反应 2h，然后再升温 40℃发生霍夫曼降解反应。3h 反应完毕后降至常温，萃取蒸馏得产品间苯二胺 44.1g，收率以间苯二腈计为 81.8%，产品经气相色谱检测纯度为 97.0%。

实施例 3

64g 间苯二腈溶于 900g 二甲基亚砷中，向反应液一次加入无水碳酸钠 6.4g、32%双氧水 74g，然后 60℃催化水解反应 5h，反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 74.8g；

氮气保护下，首先将 77.6g 次氯酸钠溶解于水中，快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺，控制加料温度为-5℃，加料完毕保温反应 2h，然后再升温至 50℃发生霍夫曼降解反应。2h 反应完毕后降至常温，萃取蒸馏得到产品间苯二胺 45.5g，收率以间苯二腈计为 84.2%，产品经气相色谱检测纯度为 96.5%。

实施例 4

64g 间苯二腈溶于 700g 二甲基亚砷中，向反应液一次加入无水碳酸钠 6.4g、32%双氧水

74g, 然后 60℃催化水解反应 5h, 反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 73.1g;

氮气保护下, 首先将 77.5g 次氯酸钠溶解于水中, 快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺, 控制加料温度为-5℃, 加料完毕保温反应 2h, 然后再升温至 50℃发生霍夫曼降解反应。3h 反应完毕后降至常温, 萃取蒸馏得产品间苯二胺 43.6g, 收率以间苯二腈计为 80.7%, 产品间苯二胺经气相色谱检测纯度为 96.1%。

实施例 5

64g 间苯二腈溶于 760g 二甲基亚砷中, 向反应液一次加入无水碳酸钠 3.2g、32%双氧水 59g, 然后 70℃催化水解反应 4.5h, 反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 74.9g;

氮气保护下, 首先将 84.9g 次氯酸钠溶解于水中, 快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺, 控制加料温度为-5℃, 加料完毕保温反应 2h, 然后再升温至 45℃发生霍夫曼降解反应。3h 反应完毕后降至常温, 萃取蒸馏得产品间苯二胺 45.4g, 收率以间苯二腈计为 84.1%, 产品间苯二胺经气相色谱检测纯度为 96.7%。

实施例 6

64g 间苯二腈溶于 830g 二甲基亚砷中, 向反应液一次加入无水碳酸钠 5.1g、32%双氧水 64g, 然后 65℃催化水解反应 4h, 反应液过滤、水洗得到纯品异邻苯二甲酰亚胺 74.3g;

氮气保护下, 首先将 81.4g 次氯酸钠溶解于水中, 快速搅拌下加入上述中间体异邻苯二甲酰亚胺, 控制加料温度为-5℃, 加料完毕保温反应 2h, 然后再升温至 40℃发生霍夫曼降解反应。3h 反应完毕后降至常温, 萃取蒸馏得产品间苯二胺 44.9g, 收率以间苯二腈计为 83.1%, 产品间苯二胺经气相色谱检测纯度为 96.3%。

权 利 要 求 书

1、一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，以间苯二腈为反应原料，经催化水解酰胺化、霍夫曼降解两步反应制得间苯二胺。

2、根据权利要求1所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将间苯二腈溶于溶剂中，向其中加入无水碳酸钠和双氧水，60~80℃反应，反应完毕，得异邻苯二甲酰亚胺；

(2) 氮气保护下，将次氯酸钠溶于水中，加入异邻苯二甲酰亚胺，反应完毕，得间苯二胺。

3、根据权利要求2所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，无水碳酸钠为间苯二腈质量的5~10%；以纯物质的摩尔比计，间苯二腈： H_2O_2 =1:1.1~1.4。

4、根据权利要求2所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，所述溶剂为二甲基亚砜，其加入量为间苯二腈质量的10~15倍。

5、根据权利要求2所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，反应时间为4~5h。

6、根据权利要求2所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，以纯物质的摩尔比计，异邻苯二甲酰亚胺：次氯酸钠=1:2.2-2.5。

7、根据权利要求2所述的一种间苯二胺的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，控制异邻苯二甲酰亚胺的加料温度为-5-20℃，加料完毕保温反应2h，然后再升温至40~50℃反应2~3h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/129930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 211/51(2006.01)i; C07C 209/58(2006.01)i; C07C 209/56(2006.01)i; C07C 209/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 211/- C07C 209/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

SIPOABS; CNABS; DWPI; CNKI; STN: 间苯二胺, 间苯二腈, 异邻苯二甲酰亚胺, 水解, 霍夫曼降解, 碳酸钠, 双氧水, 过氧化氢, 次氯酸钠, nitrile, amide, hydrogen peroxide, hofmann, H2O2, Na2CO3, NaClO, reaction formula search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111100012 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 05 May 2020 (2020-05-05) description paragraphs 37-38, embodiments 2, 4	1
Y	CN 111100012 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 05 May 2020 (2020-05-05) description paragraphs 37-38, embodiments 2, 4	2-7
Y	KATRITZKY, Alan R. et al. "Efficient Conversion of Nitriles to Amides with Basic Hydrogen Peroxide in Dimethyl Sulfoxide" 《SYNTHESIS》, 31 December 1989 (1989-12-31), pp. 949-950	1-7
Y	CN 110437080 A (SHANGHAI HFVIA CO., LTD.) 12 November 2019 (2019-11-12) claims 1, 7 and 8	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2021

Date of mailing of the international search report

27 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/129930

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	111100012	A	05 May 2020	CN	111100012	B	22 January 2021
CN	110437080	A	12 November 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/129930

A. 主题的分类

C07C 211/51(2006.01)i; C07C 209/58(2006.01)i; C07C 209/56(2006.01)i; C07C 209/62(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C 211/- C07C 209/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

SIPOABS;CNABS;DWPI;CNKI;STN:间苯二胺, 间苯二腈, 异邻苯二甲酰亚胺, 水解, 霍夫曼降解, 碳酸钠, 双氧水, 过氧化氢, 次氯酸钠, nitrile, amide, hydrogen peroxide, hofmann, H2O2, Na2CO3, NaClO, 反应式检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 111100012 A (上海交通大学) 2020年 5月 5日 (2020 - 05 - 05) 说明书第37-38段, 实施例2, 4	1
Y	CN 111100012 A (上海交通大学) 2020年 5月 5日 (2020 - 05 - 05) 说明书第37-38段, 实施例2, 4	2-7
Y	KATRITZKY, Alan R. et al. "Efficient Conversion of Nitriles to Amides with Basic Hydrogen Peroxide in Dimethyl Sulfoxide" 《SYNTHESIS》, 1989年 12月 31日 (1989 - 12 - 31), 第949-950页	1-7
Y	CN 110437080 A (上海哈峰新材料科技有限公司) 2019年 11月 12日 (2019 - 11 - 12) 权利要求1, 7-8	1-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 6月 23日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

秦雪

电话号码 86-(10)-53962164

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/129930

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	111100012	A	2020年 5月 5日	CN 111100012 B	2021年 1月 22日
CN	110437080	A	2019年 11月 12日	无	