

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 63/331

C07C 51/21

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116922.8

[43]公开日 2000 年 3 月 1 日

[11]公开号 CN 1245793A

[22]申请日 1998.8.21 [21]申请号 98116922.8
[71]申请人 黑龙江省科学院石油化学研究分院
地址 150001 黑龙江省哈尔滨市中山路 160 号
[72]发明人 张淑琴 叶照坚

[74]专利代理机构 黑龙江省科学院专利事务所
代理人 王 钢

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 均苯四甲酸的生产方法

[57]摘要

本发明涉及一种均苯四甲酸的生产方法,属有机化工领域。均苯四甲酸,英文缩写为 PMA,是作为耐高温绝缘材料—聚酰亚胺的主要合成单体,广泛应用于航天、航空、机电和电子等领域,同时,也是重要的环氧树脂和聚酯树脂的固化剂及粉末涂料的助剂。本发明提供以均四甲苯或 5-异丙基偏三甲苯为原料,单耗低、产品纯度高、收率高的一种新的均苯四甲酸生产方法。该生产方法中的所用催化剂具有较高的选择性,热稳定性和机械强度,可显著地提高催化剂负荷,提高均苯四甲酸收率,延长了使用寿命。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、本发明提供一种均苯四甲酸生产方法，其特征在于以均四甲苯或 5-异丙基偏三甲苯为原料，汽化后，与空气按 0.0023 — 0.35 体积比例混合，进入装填有催化剂的列管式反应器，在 430℃ — 450℃ 下，催化氧化成高温反应气，经换热器，分级捕集器得到均苯四甲酸二酐的粗产品，将均苯四甲酸二酐的粗产品按粗酐：水：活性炭重量比为 1：4 ~ 6：0.05 ~ 0.08 加热至 85 ~ 95℃，溶解、脱色、过滤、冷却至室温，离心甩干即得均苯四甲酸，再经干燥得到纯度 > 98.5% 的均苯四甲酸。

2、如权利要求 1 所述的均苯四甲酸生产方法，其特征在于催化剂由载体和活性物质组成，载体可以是 α - Al_2O_3 或 SiC 球型载体（ ϕ 5 — 6mm）或环状载体，其活性物质可由 NH_4VO_3 、 TiCl_4 、 Na_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MOO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_2O 组合物构成，其重量比例为 1: 0.04 ~ 0.05: 0.30 ~ 0.40 : 0.04 ~ 0.1 : 2 ~ 2.5: 5 ~ 5.5；也可以由 NH_4VO_3 、 TiCl_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 KOH 、 CSNO_3 、 SiN 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_2O 组合构成，其克分子比为 1: 0.20 ~ 0.35: 0.05 ~ 0.2: 0.05 ~ 0.1: 0.04: 0.08: 2.0 ~ 3.0: 35 ~ 40。

3、如权利要求 1 所述的均苯四甲酸生产方法，其特征在于催化剂制备方法如下：按催化剂活性物质 A、B 种的配比制成喷涂液，在 230℃ — 260℃ 下，喷涂到载体上，活性物质增重 5 — 10%。喷好的催化剂放在高温炉内以 100℃/小时加热至 450℃，恒温 4 小时，继续升温至 500 ~ 580℃，恒温 8 — 10 小时，自然冷却至 100℃ 取出，即成催化剂。

均苯四甲酸的生产方法

本发明涉及一种均苯四甲酸的生产方法，属有机化工领域。

均苯四甲酸，英文缩写为 PMA，是作为耐高温绝缘材料—聚酰亚胺的主要合成单体，广泛应用于航天、航空、机电和电子等领域，同时，也是重要的环氧树脂和聚脂树脂的固化剂及粉末涂料的助剂。目前，精制均苯四甲酸采用热气流携带法。该方法仅局限于以均四甲苯为原料，并且单耗高；产品纯度低，仅为 96%，催化剂载体单一。

本发明提供单耗低、产品纯度高、收率高的一种新的均苯四甲酸生产方法。

本发明的具体生产方法是：

将均四甲苯或 5-异丙基偏三甲苯为原料，经过汽化器在 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下汽化，与空气按 $0.0023 \sim 0.35:1$ 的体积比混合，进入装填有催化剂的列管式反应器中进行氧化反应，期间催化剂在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用空气活化 8—10 小时，反应器与熔盐槽相连，加热反应或携带出反应放出的热量，生成高温反应气，经过换热器进入第一、二、三捕集器，进行分级捕集，并凝华成均苯四甲酸二酐的固体粗产品，尾气进入水洗塔，将有机酸类吸收后，经水洗塔上部排放。

将一、二、三捕集器得到的粗均酐产品按粗酐：水：活性碳 = $1:4 \sim 6:0.05 \sim 0.08$ 重量比配比放入反应釜中，水解脱色，加热至 $85 \sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，搅拌一小时，进行热过滤，滤液放入冷却池，结晶，滤饼掺入煤中烧掉，滤液冷至室温离心甩干，得到含水量 15—30% 的均苯四甲酸，再经干燥，即得均苯四甲酸。

本发明所采用的催化剂由载体和活性物质构成。其中载体可以是 α —

Al_2O_3 ，也可采用 SiC 球形载体或环状载体。球形载体大小为 ϕ 4—6mm，环状载体大小可以是内径 $\text{ID}=4\text{mm}$ 、外径 $\text{OD}=6\text{mm}$ 、长度 $L=6\text{mm}$ 或内径 $\text{ID}=4\text{mm}$ 、外径 $\text{OD}=7\text{mm}$ 、长度 $L=7\text{mm}$ 。催化剂活性物质可以是两种（A 和 B），A 种由 NH_4VO_3 、 TiCl_4 、 Na_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MOO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2O 组合物构成，其重量比例为：1: 0.04 ~ 0.05: 0.30 ~ 0.40 : 0.04 ~ 0.1: 2 ~ 2.5: 5 ~ 5.5；B 种由 NH_4VO_3 、 TiCl_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 KOH 、 CSNO_3 、 SiN 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2O 组合物构成，其克分子比例为：=1: 0.20 ~ 0.35: 0.05 ~ 0.2: 0.05 ~ 0.1: 0.04: 0.08: 2.0 ~ 3.0: 35 ~ 40。

催化剂生产工艺：将按比例组成的活性物质配制成喷涂液，其方法是将蒸馏水和草酸放入釜中，搅拌升温至 80—90℃，当草酸全部溶解后，溶液冷至 50—70℃，慢慢加入偏钒酸铵，在温度 75—85℃下，继续搅拌至偏钒酸铵全部溶解。加入磷酸三钠、钼酸铵或磷酸氢二铵、氢氧化钾、硝酸铯、氮化硅。冷至 30—40℃，搅拌下慢慢加入四氯化钛，即配制成喷涂溶液。将载体放入转鼓内，升温至 230—300℃，在转动下用喷枪均匀喷涂到载体上，活性物质增重 5—10%。放入高温炉中，以 100℃/小时的速度升温至 450℃，恒温 4 小时，继续升温至 500—580℃，恒温 8—10 小时，自然冷却至 100℃，即可出炉，催化剂待用。

本发明所提供的均苯四甲酸的生产方法单耗低、产品纯度高、收率高，该生产方法中的所用催化剂具有较高的选择性，热稳定性和机械强度，可显著地提高催化剂负荷，提高均酐收率，延长了使用寿命。

具体实施例：

1、以均四甲苯为原料：

采用 B 种催化剂生产装置为 150 升，空速：4000 升/升·小时、催化剂负荷 70 克/升·小时、反应热点温度 430—450℃、熔盐温度 380—

385 ℃，均四甲苯投料量 1750 千克（均四甲苯含量 > 95%），均苯四甲酸产品：1087.38 千克，即单耗为 1.61 吨均四甲苯/吨。

2、以均四甲苯为原料：

采用 A 种催化剂生产装置为 466 升，空速：3800 — 4200 升/升·小时，催化剂负荷 65 克/升·小时，反应热点温度 430 — 450 ℃，熔盐温度 375 — 380 ℃，均四甲苯投量料：1357.25 千克（均四甲苯含量 > 95%），均苯四甲酸：817.2 千克，即单耗为 1.66 吨均四甲苯/吨。

3、采用 5—异丙基偏三甲苯为原料：

采用 A 种催化剂生产装置为 100 升、空速：7000 — 8000 升/升·小时，催化剂负荷 70 克/升·小时，热点温度：435 — 440 ℃，5—异丙基偏三甲苯 165 千克（含量 > 65%），均苯四甲酸产品 69.38 千克，即均苯四甲酸收率：42.05%。